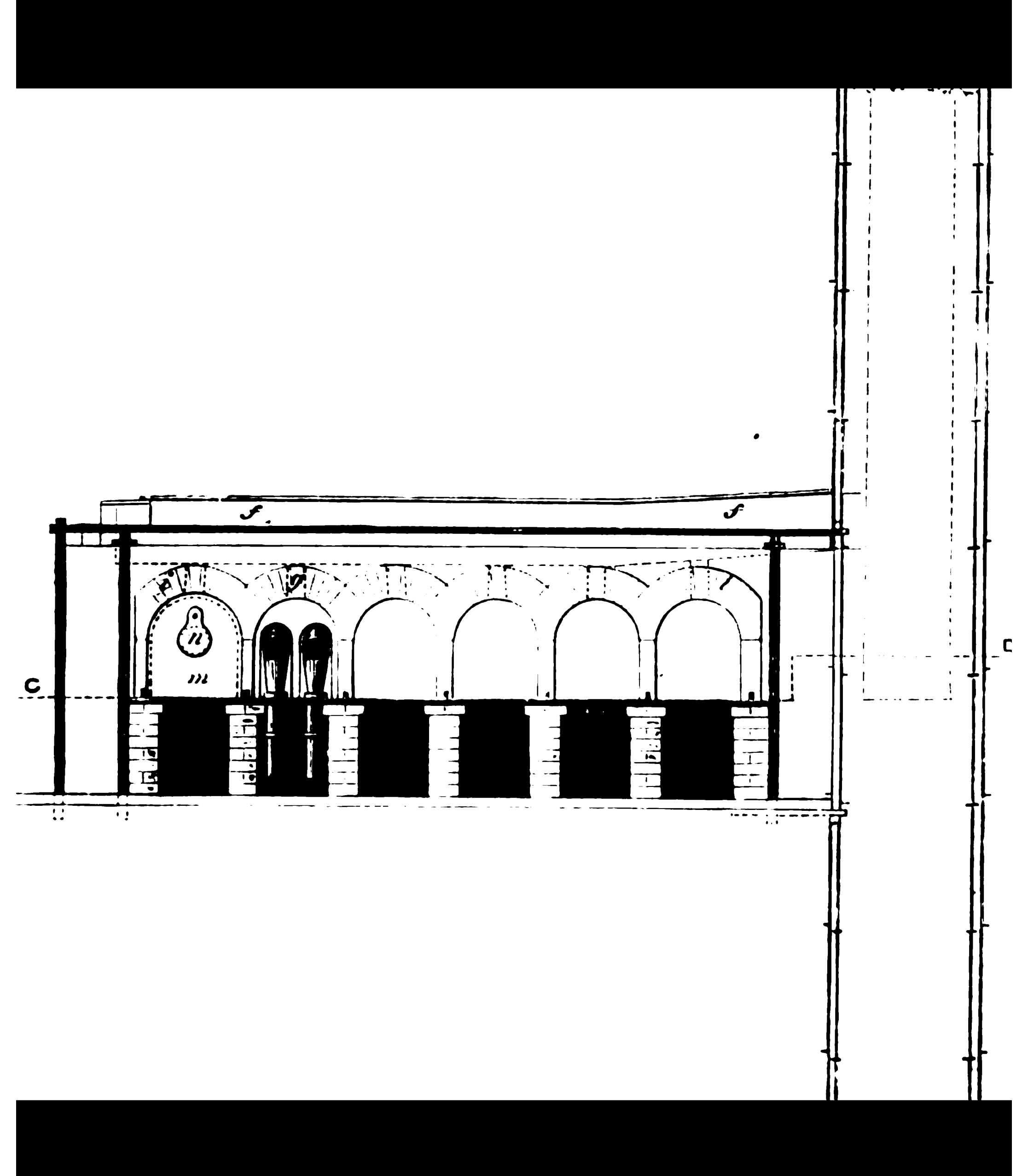
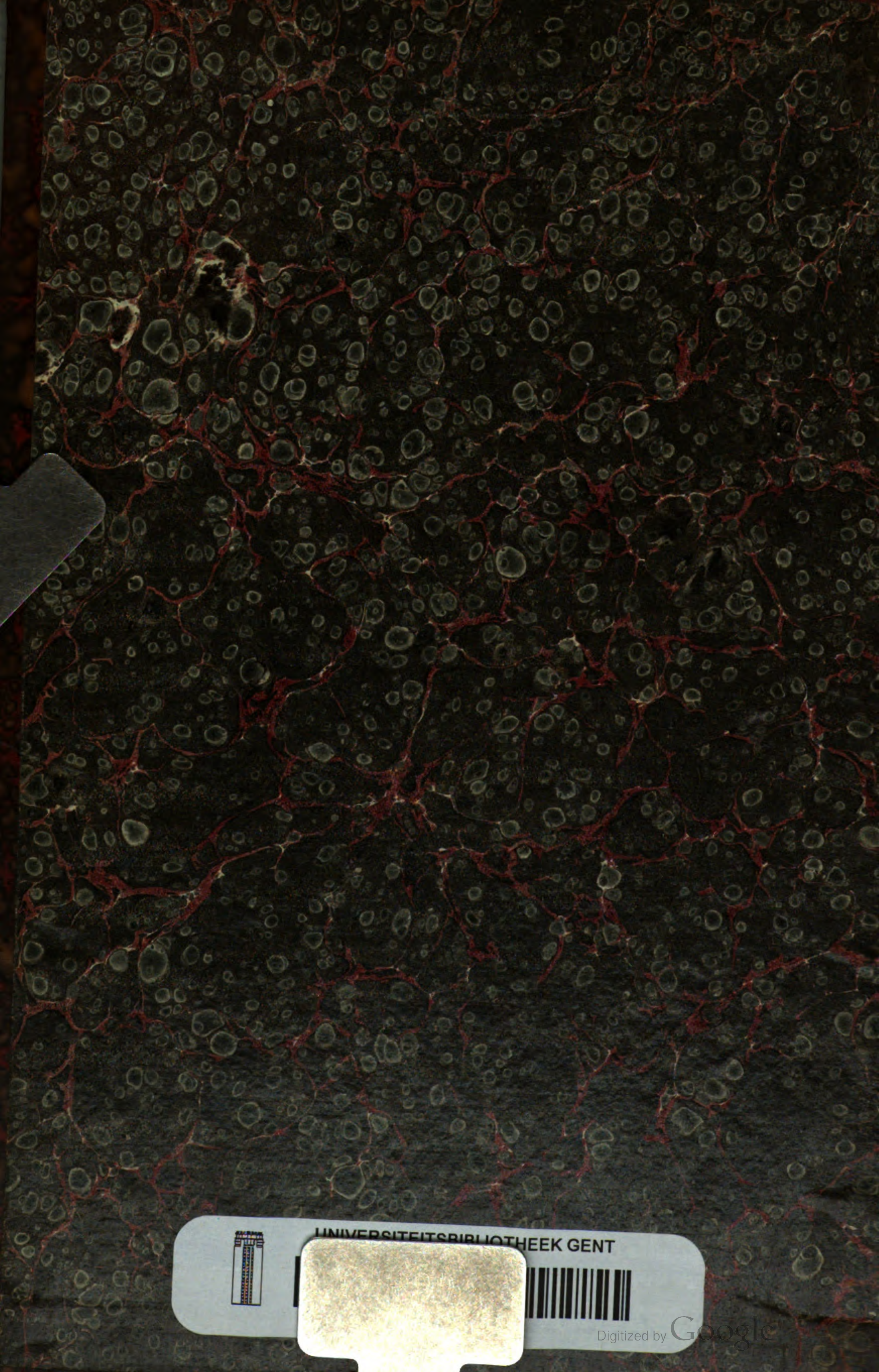


Traité complet de métallurgie

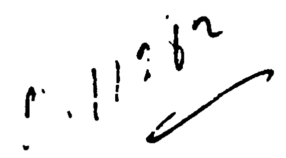
John Percy, E. Petitgand, Antoine Ronna





TRAITÉ COMPLET

DE MÉTALLURGIE



LAGNY. — IMPRIMERIE DE A. VARIGAULT

TRAITÉ COMPLET

DE

MÉTALLURGIE

PAR

Le Dr J. PERCY

Professeur de l'École des mines du gouvernement, à Londres

TRADUIT SOUS LES AUSPICES DE L'AUTEUR

AVEC INTRODUCTION, NOTES ET APPENDICE

PAR

MM. E. PETITGAND ET A. RONNA

Ingénieurs

Accompagné de Figures dans le texte

TOME CINQUIÈME

CUIVRE ET ZINC — PREMIÈRE PARTIE

PROPRIÉTÉS PHYSIQUES ET CHIMIQUES — MINERAIS ET MÉTAUX ÉTRANGERS
ESSAIS — MÉTHODES DE TRAITEMENT — LAITON
DOUBLAGE DES NAVIRES

PARIS ET LIÉGE

LIBRAIRIE POLYTECHNIQUE DE J. BAUDRY, ÉDITEUR

à Paris, 15, rue des Saints-Pères

1867

AVIS DE L'ÉDITEUR

Le traitement des minerais métalliques ayant donné lieu, comme celui des minerais de fer, à des additions importantes de MM. Petitgand et Ronna, nous avons cru devoir leur consacrer un autre volume, afin de ne pas retarder plus longtemps la publication du texte du docteur Percy et de réserver aux développements donnés par ses interprètes une place suffisante.

C'est donc dans le sixième volume du Traité de Métallurgie que MM. Petitgand et Ronna, complétant les descriptions de l'auteur, se proposent de combler des lacunes qui s'expliquent, d'ailleurs, par la date de la publication originale et par l'intérêt spécial des méthodes suivies sur le continent.

Cette seconde partie de la Métallurgie du cuivre et du zinc comprendra : les principes de la construction et les types des fourneaux ; de nouveaux exemples des procédés pratiqués en Allemagne, en Belgique, etc. ; la comparaison des méthodes Allemande et Galloise ; le traitement du cuivre par la voie humide ; la comparaison des systèmes Belge et Silésien

pour la fabrication du zinc; le laminage du zinc; la fabrication du blanc de zinc et une étude spéciale sur les alliages de ces deux métaux.

Cet exposé sommaire suffit à indiquer l'importance de cette seconde partie et nous fait espérer que le nouveau travail de MM. Petitgand et Ronna méritera également l'approbation des praticiens.

TABLE DES MATIÈRES

MÉTALLURGIE DU CUIVRE

FABRICATION DU CUIVRE DANS LA GRANDE-BRETAGNE

FONTE DU CUIVRE.

PROCÉDÉ D'EXTRACTION DU CUIVRE PAR LA VOIE HUMIDE.

MÉTALLURGIE DU ZINC.

PROCÉDÉS D'EXTRACTION DU ZINC.

ESSAIS DES MINERAIS DE ZINC.

DU LAITON

FIN DE LA TABLE DES MATIÈRES.

MÉTALLURGIE DU CUIVRE

HISTORIQUE

Le cuivre était en usage depuis les temps les plus reculés dont la tradition ait gardé le souvenir. Les anciens le tiraient de différents pays, entr'autres de l'île de Chypre, où, suivant Pline, ce métal fut découvert pour la première fois. Le cuivre de cette île était connu sur le marché de Rome sous le nom d'*æs Cyprium*, ou cuivre de *Chypre* (1). L'adjectif *cyprium*, employé d'abord pour désigner la localité, devint bientôt après, par corruption, le substantif *cuprum*, qui remplaça le nom original *æs;* le mot anglais *copper* vient de *cuprum.*

PROPRIÉTÉS PHYSIQUES

Couleur. — Le cuivre se distingue, de tous les autres métaux ou composés métalliques, par sa couleur rouge, excepté du titane qui se présente souvent dans les hauts-fourneaux.

Eclat. — Il est susceptible de recevoir un poli très-brillant.

Système cristallin. — Sa cristallisation est régulière; fondu, on l'obtient quelquefois sous la forme de squelette octaédrique imparfait, ou d'octaèdres solides d'une dimension considérable.

Malléabilité et ductilité. — Il possède ces qualités à un très-haut degré. On peut le laminer en tôles très-minces, l'étendre en feuilles et l'étirer en fils. En le laminant et en le martelant à froid, il devient dur, mais on lui rend sa malléabilité par le recuit au

(1) *Nat. Hist.* L. xxxix. Cap. i, ii. Sillig. 1851.

rouge. Il est sans importance, dans cette opération, de laisser le cuivre chauffé se refroidir rapidement ou lentement.

Ténacité. — Suivant Sickingen, un fil de 0^{m},00316 de diamètre supporte, sans se rompre, un poids de 151 kil. (1), quoique, d'après Berthier, un fil de 0^{m},002 de diamètre se rompe sous un poids de 137 ^{kil},4 (2). De pareils résultats n'ont de valeur qu'accompagnés d'indications précises sur le degré de pureté du cuivre, son mode particulier de préparation et les conditions exactes de température, etc., pendant l'essai.

Chaleur spécifique. — 0,09515, entre 0° C et 100° C (Regnault).

Dilatation linéaire par la chaleur. — Les résultats publiés ne sont pas parfaitement d'accord. Suivant Troughton, le coefficient de la dilatation linéaire du fil de cuivre est de 0,000019188, c'est-à-dire le degré de dilatation d'une unité de longueur par 1°,C.

Action de la chaleur. — Le cuivre entre en fusion à une température plus basse que l'or et plus élevée que l'argent ou, suivant les degrés fixés par M. Pouillet sur le point de fusion de ces métaux, entre 1200° et 1000°,C. Il se volatilise aisément sous l'action du chalumeau à gaz oxy-hydrogène. Sa volatilisation n'est pas sensible dans des vases clos soumis à la haute température d'un four à porcelaine ; ainsi, à Sèvres, Berthier a soumis, dans un creuset brasqué, un poids déterminé de cuivre à la chaleur d'un de ces fours, pendant toute la durée d'une cuisson, et il a trouvé que la perte la plus forte ne dépassait par 1/2 pour 100. A une température inférieure, mais peu éloignée de son point de fusion, il devient si cassant qu'on peut facilement le réduire en poudre par la trituration. Il est d'usage dans les fonderies de chauffer aussi les lingots de cuivre pour les mettre en morceaux. La cassure d'un lingot brisé, pendant qu'il est fortement chauffé, est grossièrement fibreuse ou à colonnes ; on aperçoit confusément, parmi les fibres, des octaèdres imparfaits.

(1) Berzelius. *Traité de Chimie*, 1846, t. II, p. 519.
(2) Berthier. *Traité des Essais*, t. II, p. 395.

Quand on fond du cuivre relativement pur, et qu'on le verse dans un moule, sans l'exposer à l'oxygène atmosphérique, la surface supérieure s'abaisse considérablement en se refroidissant, et on obtient un lingot solide. Cependant, d'après Karsten (1), la surface du cuivre se soulève dans la lingotière pendant la solidification qui suit la fusion ; ce point sera discuté à fond plus tard.

PROPRIÉTÉS CHIMIQUES

Poids atomique.................. 31,648

Action de l'oxygène. — Il y a deux oxydes de cuivre qu'il importe au métallurgiste de connaître : ce sont l'oxyde rouge, *oxydule*, ou sous-oxyde, et l'oxyde noir, *oxyde* simplement, ou protoxyde. A la température ordinaire de l'air, l'oxygène à l'état sec ou humide n'agit pas sur le cuivre, mais quand ce métal est exposé à l'action de l'oxygène humide et de l'acide carbonique, sa surface se recouvre d'une poussière grise de carbonate de cuivre appelée communément, mais à tort, *vert-de-gris*, qui est de l'acétate de cuivre. Quand le cuivre est chauffé au rouge, au contact de l'air, sa surface se convertit en un oxyde foncé, ou battiture de cuivre, qu'on détache plus ou moins parfaitement, en plongeant le cuivre chaud dans de l'eau froide, ou en le pliant sur lui-même, après refroidissement. Une feuille de cuivre peut être convertie en peu de temps tout à fait en oxyde en la réchauffant et en détachant alternativement la croûte. Une quantité considérable de ces battitures se produit dans le recuit des tôles passées aux laminoirs. Bien qu'elles aient une couleur superficielle d'un gris foncé presque noir, elles sont composées presque entièrement d'oxydule ; leur cassure est cristalline et en lamelles minces; elles donnent à la lumière par transparence une teinte de rubis. Détachées de la surface du cuivre, elles peuvent être exposées pendant longtemps au rouge vif dans un moufle, sans acquérir, dans une proportion sensible,

(1) *Syst.* t. v, p. 257.

un plus haut degré d'oxydation ; mais si on les chauffe ainsi, après les avoir réduites en poudre, elles gonflent d'une manière notable, et se changent avec rapidité et complétement en oxyde. Quand on chauffe du cuivre finement divisé (tel qu'on l'obtient par la précipitation du sulfate de cuivre au moyen du fer ou par la réduction, à une basse température, des oxydes de cuivre par l'hydrogène, au contact de l'air et bien au-dessous du rouge, il s'oxyde facilement.

Sous-oxyde de cuivre, ou *oxydule*. — Formule Cu^2O. — Sa cristallisation est régulière. Il fond entre le rouge vif et le rouge blanc. Il se forme toujours quand on chauffe du cuivre au rouge, sous l'action de l'air, ou au contact de l'oxyde de cuivre. Il se réduit facilement au rouge par l'hydrogène, l'oxyde de carbone, le charbon de bois, et par d'autres matières charbonneuses, ou par des métaux ayant une grande affinité pour l'oxygène, tels que le fer et le zinc. Quand il est en poudre, il se convertit rapidement en oxyde, pourvu qu'on le chauffe au rouge sous l'action de l'air. Par l'action de l'acide sulfurique étendu, il est réduit en oxyde qui se dissout, et en cuivre métallique finement divisé, qui reste. L'action de l'acide azotique sur l'oxydule, excepté quand il est étendu et à froid, produit de l'azotate de protoxyde. Il se dissout dans l'acide chlorhydrique et l'ammoniaque ; cette dernière dissolution, d'abord incolore, devient bleue par le séjour à l'air. On l'emploie pour donner au verre une belle couleur de rubis.

Protoxyde de cuivre, ou *oxyde*. — Formule CuO. — Cet oxyde forme la base ordinaire des sels de cuivre : suivant Berthier, il fond au rouge blanc. Il est facilement réduit, comme l'oxydule, par les mêmes agents de réduction. MM. Favre et Maumené ont constaté que, si l'oxyde est porté à une température voisine du point de fusion du cuivre, il laisse échapper un jet régulier d'oxygène, qui, une fois dégagé, ne se reproduit plus, bien qu'on augmente la chaleur (1). Dans quatre expériences, la perte d'oxygène

(1) *Jahres Bericht.* Berzelius, 1846, p. 184.

a varié de 8,0 à 8,2 pour 100. Le résidu fondu était noir et se composait de 2 Cu^2O + CuO. Longtemps avant ces essais, nous avions reconnu que l'oxyde de cuivre, soumis dans un creuset d'argile, à une haute température, dans un fourneau d'essai ordinaire, devient brun et forme une masse frittée ; mais nous n'étions pas sûr que la réduction fût le simple effet de la chaleur et nous pensions qu'une réduction partielle avait pu être opérée par les gaz du fourneau. L'oxyde se dissout dans l'ammoniaque en donnant une dissolution d'un bleu foncé. Quand on verse l'ammoniaque sur l'oxyde, c'est à peine si on voit une légère coloration se produire ; mais l'addition d'un peu de carbonate ou d'un autre sel ammoniacal fait paraître instantanément la couleur bleue.

Oxydule chauffé avec de la silice. — Berthier a préparé des silicates de cet oxyde en chauffant des mélanges de sable quartzeux fin et d'oxyde avec une quantité suffisante de cuivre métallique pour former de l'oxydule.

	Oxydule pour 100	Silice pour 100
1. — $3Cu^2O,SiO^3$	82,3	17,7
2. — $Cu^2O,2SiO^3$	69,9	30,0
3. — Cu^2O,SiO^3	69,9	39,3

1. Culot homogène facilement détaché du creuset et ayant subi un commencement de fusion pâteuse ; compacte, tenace, d'un rouge-brun et d'un aspect quelque peu métallique ; réduit en poudre, il est d'un rouge brillant.

2. Culot fondu, rempli de petites bulles ; la cassure est inégale, brillante et d'un beau rouge-violet foncé. Il avait dû être très-liquide, car il avait traversé en partie le creuset.

3. Le résidu avait conservé la forme du mélange ; il était tenace et caverneux ; sa cassure en partie terne et en partie brillante ; il avait dû être très-ramolli, mais sans devenir complétement liquide. Une partie des grains de quartz avait surnagé. Dans les expériences de ce genre, il convient de recourir à une tempéra-

ture relativement basse et soutenue au début de l'opération.

Expérience de M. Smith.

	Grammes
3 Cu^2O =	90,682
2 SiO^3 =	38,864

Le mélange, fortement chauffé dans un creuset de plombagine, donna un résidu fritté, non fondu et rouge comme de l'oxydule. Quelques petites parcelles de cuivre se trouvaient à l'extérieur.

Oxyde de cuivre chauffé avec de la silice. — Berthier fit chauffer le mélange suivant de silice et d'oxyde :

	Grammes
3 CuO =	0,421
4 SiO^3 =	0,579

Le résidu était seulement à demi fondu et d'une couleur rouge de sang, ce qui prouve que l'oxyde s'était transformé en oxydule.

L'expérience a été répétée par M. R. Smith avec les proportions suivantes : 75gr,137 d'oxyde de cuivre, et 54gr,409 de silice. Le mélange fut exposé pendant deux heures, dans un creuset à pâte très-fine, à une haute température. Le résidu était fritté et d'apparence très-semblable à celle du mélange d'oxydule et de silice. La croûte supérieure était noire, mais de couleur orange, au contact du creuset. Pour être certain que les gaz du fourneau n'avaient point contribué à réduire l'oxyde en oxydule, l'expérience suivante a été faite, en plaçant le creuset dans un moufle dont l'atmosphère était oxydante.

	Grammes
3 CuO =	37,568
2 SiO^3 =	28,500

Les matières, intimement mélangées, furent portées dans le moufle pendant trois heures et demie, à une forte chaleur rouge, sur une capsule de platine découverte. Durant l'essai, on entendait un bruit analogue à celui des bulles de gaz s'échappant d'un li-

quide visqueux. On laissa refroidir la capsule et son contenu dans le moufle. Le résidu détaché d'une seule pièce était légèrement compacte, à demi-fondu, opaque, d'un rouge brun-noir et poreux à l'extérieur ; la capsule en platine avait été attaquée au contact de la masse. La moitié environ du résidu fut exposée de nouveau sur la même capsule, pendant cinq heures et demie, dans le moufle chauffé presque à blanc. Aucun changement perceptible ne se manifesta, sauf que la surface se noircit.

On peut conclure de ces expériences que, sous l'influence de la silice et à une haute température, l'oxyde de cuivre est réduit en oxydule.

Oxydule chauffé avec de la silice et de l'alumine. — On doit à M. R. Smith les essais suivants :

		Grammes
1. —	3 Cu^2O =	77,728
	Al^2O^3 =	18,136
	2 SiO^3 =	33,682

Le mélange, placé dans un creuset de plombagine, fut soumis pendant une heure et demie à une haute température. On recueillit une scorie vitreuse, poreuse, d'un rouge-orange sale, et un culot de cuivre boursouflé pesant 35gr.625.

2. Le mélange fait avec les mêmes quantités et placé dans un creuset à grain fin, fut chauffé pendant plus de cinq heures à la plus haute température qu'on puisse obtenir dans un moufle. Le produit fritté fut séparé aussi complétement que possible des parties adhérentes du creuset, et porté dans un creuset enfermé dans un autre, pendant une heure environ, à la chaleur blanche. Le produit, parfaitement fondu, excepté à la surface supérieure, était poreux et de couleur orange verdâtre.

3. Essai du docteur Percy.

	Grammes
Cu^2O .... =	15,545
Al^2O^3 (contenant 43 pour 100 d'alumine sèche)... =	8,615
SiO^3 (silex broyé)............................ =	6,607

Le mélange fut chauffé jusqu'au rouge éclatant, dans un creuset que fermaient des morceaux de biscuit lutés avec de l'argile. Le culot était bien fondu, sans bulles, opaque et d'une couleur rouge-orange.

Berthier a fait cette expérience :

	Grammes
3 Cu^2O	= 60,0
Al^2O^3	= 14,4
2 SiO^3	= 25,6

Le produit était compacte, sans bulles, à cassure légèrement conchoïde, très-éclatant, d'un beau rouge comme la cire à cacheter et opaque, même dans les plus minces fragments.

Oxyde de cuivre chauffé avec de la silice et de l'alumine.

Expérience de M. R. Smith.

	Grammes
3 CuO	= 0,773
Al^2O^3	= 3,368
2 SiO^3	= 5,959

Le mélange, chauffé dans un creuset à grain fin, dans le même fourneau et pendant le même temps que le creuset de l'expérience n° 2, p. 7, fournit un produit bien fondu, compacte et d'une couleur gris-orange, comme celui de l'expérience n° 2.

Borates de cuivre. — Les expériences suivantes sont dues à Berthier.

	Grammes
1. — Cu^2O	= 17,83
4 BO^3	= 29,44

Le mélange, facilement fondu, devint très-liquide. Le produit était compacte, très-dur et tenace, opaque et d'un rouge de cinabre ; sa cassure était inégale et légèrement brillante. Il était composé de 50,7 pour 100 d'oxydule et de 49,3 d'acide borique.

	Grammes
2 — CuO	= 9,91
2 BO^3	= 14,72

Le mélange se fondit facilement, sans aucune boursoufflure. Le culot était tenace, opaque et d'un rouge-brun tacheté de bleu. Il présentait des cavités dans lesquelles se trouvaient des cristaux prismatiques brillants, dont quelques-uns rouges et d'autres du plus beau bleu. Une partie de l'oxyde de cuivre devait avoir été réduite en oxydule.

Expérience de M. R. Smith.

		Grammes
3. —	3 CuO =	15,545
	2 BO^3 =	9,068

Le mélange chauffé dans un creuset découvert de Cornouailles, et placé dans un moufle, se fondit aisément au rouge au bout de vingt minutes environ. Le produit était un verre d'un gris-noir, vu par transparence, mais d'un bleu irisé à la surface.

Sous-sulfure de cuivre. — Formule Cu^2S. — Le cuivre a une extrême affinité pour le soufre. Si l'on chauffe au rouge un mélange de soufre en poudre et de tournures de cuivre, il y a combinaison avec une vive incandescence et il se forme du sulfure de cuivre. On peut facilement faire cette expérience en grand, en laissant tomber des morceaux de soufre sur du cuivre porté au rouge vif, dans des creusets, ou bien en chauffant un mélange de battitures de cuivre et de soufre. Ainsi préparé, il est compacte et sa cassure à grain, striée ou plus ou moins conchoïde; il est noir, avec un reflet gris-bleuâtre; son éclat est faiblement métallique. Il fond à une température plus basse que le cuivre, et, quand il est fondu, il n'attaque pas le creuset comme la galène; il se réduit aisément en poudre par la trituration. Suivant Karsten, son poids spécifique est 5,9775. Chauffé fortement à l'abri de l'air, il ne subit aucun changement.

Sous-sulfure de cuivre chauffé avec d'autres sulfures. — Suivant Berthier, il a une forte tendance à se combiner avec tous les sulfures métalliques. On obtient facilement des sulfures doubles de

cuivre et de métaux alcalins en chauffant des mélanges de sulfure de cuivre et de sulfure alcalin dans des creusets brasqués. Berthier (1) a préparé de cette manière les deux sulfures doubles suivants :

1. —	Sous-sulfure de cuivre............	55	parties
	Sulfure de barium................	45	—

Le résidu compacte, fragile, lamelleux, d'un gris de plomb éclatant, ressemble à de la galène.

2 —	Sous-sulfure de cuivre............	67	parties
	Sulfure de calcium...............	33	—

Il est bulleux, à cassure grenue et cristalline, d'un gris métallique bleuâtre et offre quelque ressemblance avec le sulfure d'antimoine.

Les essais suivants sur la combinaison du sous-sulfure de cuivre avec le sulfure de fer ont été exécutés dans notre laboratoire : les nos 3 et 5, par M. W. Baker, et le no 4 par M. Smith.

		Grammes
3. —	Cu^2S =	64,773
	$2FeS$ =	71,833

Ce mélange fut exposé, dans un creuset couvert, à une chaleur rouge intense, et on laissa tomber des morceaux de soufre dans la masse fondue. Le résidu pesait à froid 140gr,94, présentant une augmentation de 4gr,34. Il se composait de deux couches distinctes : l'une supérieure, d'une couleur jaune avec un éclat métallique qui ressemblait à celui des pyrites de fer ; l'autre analogue au protosulfure de fer. On refondit le tout et on ajouta de nouveau du soufre qu'on mélangea avec la masse en la remuant avec une tige. Le produit friable fut brisé à froid : il paraissait complétement homogène ; sa couleur tenait le milieu entre le

(1) *Traité des Essais*, t. II, p. 406.

laiton et le bronze jaune, il contenait 29,6 pour 100 de soufre. La formule $Cu^2S+2FeS$ correspond à 28,69 pour 100 de soufre.

		Grammes
4. —	Cu^2S =	20,727
	FeS =	11,400

Le mélange fut fondu dans un creuset couvert. Le culot pesait 29gr,15, avec une perte de 2gr,98 ; sa cassure était grenue et sa couleur d'un gris bleuâtre foncé. Du cuivre, en parcelles minimes, se trouvait disséminé dans la masse et on en voyait, sous forme de mousse ou de filaments, dans les cavités intérieures; il ressemblait à la matte appelée *matte bleue* par les fondeurs.

		Grammes
5. —	Cu^2S =	64,773
	$2FeS^2$ (natif) =	98,001

Le mélange fut porté au rouge, pendant vingt minutes, dans un creuset avec couvercle luté. Le produit, analogue à celui de l'expérience n° 3, pesait 139gr,909, avec une perte de 22gr,864 ; il contenait 30,39 pour 100 de soufre. Si les matières avaient été parfaitement pures et que le sous-sulfure de fer eût été complétement réduit en sulfure, la perte aurait été de 26gr,103.

Sous-sulfure de cuivre chauffé au contact de l'air. — Si, au contact de l'air on chauffe progressivement jusqu'au rouge naissant du sous-sulfure de cuivre en poudre fine et qu'on le brasse continuellement, les deux éléments du sulfure s'oxydent. Le soufre se convertit, partie en acide sulfureux qui se dégage, et partie en acide sulfurique qui reste en combinaison avec l'oxyde de cuivre, en formant un sulfate de cet oxyde. Si l'on continue le grillage jusqu'à ce que l'acide sulfureux cesse de se dégager, mais à une température insuffisante pour décomposer le sulfate de cuivre, le produit consistera en un mélange de ce sel et d'oxyde de cuivre. Si, d'un autre côté, la température est portée au rouge assez vif, le sulfate de cuivre sera décomposé et le produit sera

entièrement formé d'oxyde de cuivre, l'acide sulfurique étant en partie volatilisé, et en partie transformé en acide sulfureux et en oxygène.

Théorie du procédé de Grillage *du sous-sulfure de cuivre au contact libre de l'air.*

On doit à Plattner des recherches très-intéressantes sur les modifications chimiques qui interviennent dans les différents procédés de grillage ; elles lui ont donné, à l'égard du grillage du sous-sulfure de cuivre, les résultats suivants :

1. — En faisant passer à travers un tube de verre chauffé au rouge faible un mélange d'acide sulfureux et d'air atmosphérique, dans la proportion de 2 volumes à 5, tant sec qu'humide, il ne se forme pas d'acide sulfurique.

2. — L'expérience fut répétée en plaçant dans le tube un fil de platine en spirale ; il se forma de l'acide sulfurique, que le mélange gazeux fût sec ou humide. On arriva au même résultat, en remplaçant le platine par de l'or ou de l'argent finement divisé, et ces métaux ne subirent aucun changement.

3. — *Cuivre métallique.* — L'expérience (n° 1) fut reprise avec du cuivre finement divisé et précipité par le fer de la dissolution d'un sel de cuivre : au rouge naissant, l'oxydule et le sulfate d'oxyde de cuivre étaient formés. L'essai ne fut pas poursuivi jusqu'à complète oxydation du cuivre ; pendant sa marche, on sentait seulement une légère odeur d'acide sulfureux qui se dégageait à l'extrémité ouverte du tube.

4. — *Oxydule.* — L'expérience (n° 1) fut répétée avec de l'oxydule natif. Au rouge naissant, il fut bientôt changé en oxyde et celui-ci en sulfate. Durant l'opération, une petite quantité seulement d'acide sulfureux s'était dégagée.

5. — *Oxyde de cuivre.* — L'essai (n° 1) fut recommencé avec cet oxyde qui se changea, au rouge naissant, en sulfate, et à

l'extrémité ouverte du tube, on ne constata aucunes traces d'acide sulfureux ni d'acide sulfurique.

6. — On fit passer du gaz acide sulfureux sec sur de l'oxyde de cuivre renfermé dans un tube en verre, chauffé au rouge naissant et tout à fait à l'abri de l'air. La matière refroidie était d'un rouge sale; elle contenait une quantité notable de sulfate de protoxyde, qui était dissous par l'eau. Pendant le passage de l'acide sulfureux sec, un sublimé de soufre parut près de l'oxyde, mais à l'extrémité ouverte du tube, on n'observa aucunes traces d'acide sulfureux ni d'acide sulfurique. Plattner a obtenu un dépôt de soufre en traitant, exactement dans les mêmes conditions, de l'oxyde de zinc, du protoxyde de plomb et du sesquioxyde de fer. De là il conclut que quand le gaz acide sulfureux passe à l'abri de l'air et à une chaleur rouge faible, sur des oxydes métalliques facilement réductibles, non-seulement il se convertit en acide sulfurique aux dépens de l'oxygène des oxydes avec lesquels il entre en contact, mais encore il peut en même temps, par le simple contact avec les corps solides chauffés au rouge, se convertir en acide sulfurique et en soufre.

7. — On fit passer du gaz acide sulfureux sec, sans mélange d'air atmosphérique, sur du cuivre finement divisé (obtenu par précipitation avec le fer), chauffé au rouge naissant dans un tube de verre ; le cuivre devint plus brillant, mais sans causer aucune décomposition apparente de l'acide sulfureux. Après refroidissement, le cuivre paraissait avoir conservé sa couleur caractéristique, néanmoins en le faisant bouillir dans de l'eau distillée, une faible quantité du sulfate de cuivre fut dissoute.

8. — L'expérience (n° 7) fut répétée au rouge, avec de la silice à l'état de sable et ne contenant aucunes traces de fer. Il se forma d'abord de l'acide sulfurique, mais plus tard, il se dégagea surtout de l'acide sulfureux ; le soufre resta dans le tube. Ce résultat est remarquable parce qu'il montre qu'au rouge et par le simple contact de corps *inertes* finement divisés, le gaz acide sulfureux sec se transforme en acide sulfurique et en soufre.

On peut conclure de ces divers essais, d'après Pattner : 1°. Que si le sous-sulfure de cuivre finement divisé est exposé à l'action de l'air à une chaleur presque rouge et brassé fréquemment pour changer la position des molécules, il se forme d'abord de l'acide sulfureux et de l'oxydule ; 2°. L'acide sulfureux, par l'action de contact, (Exp. n° 8) se convertit partiellement en acide sulfurique aux dépens de l'oxygène de l'air ambiant ; cet acide sulfurique et l'oxygène d'une autre portion de l'air atmosphérique exercent immédiatement une action oxydante sur l'oxydule et probablement aussi sur le sous-sulfure qui n'aurait pas subi de changement ; une partie de cet acide se combine avec l'oxyde de cuivre résultant, pour former du sulfate, et une partie est décomposée, avec dégagement d'acide sulfureux. L'acide sulfureux, ainsi mis en liberté, peut être entraîné par de l'acide sulfureux nouvellement formé, ou être converti de nouveau par l'action de contact, en acide sulfurique de la façon qui a été décrite, aux dépens de l'oxygène du courant d'air qui passe continuellement sur la matière, pendant le grillage ; 3°. Tant que l'acide sulfureux est formé en quantité sensible, la totalité de l'oxydule ne peut pas être convertie en oxyde (Exp. n° 6) ; aussi, après l'oxydation du sous-sulfure de cuivre, le produit contient de 20 à 30 pour 100 d'oxydule mélangé avec de l'oxyde et du sulfate ; 4°. A une plus haute température, le sulfate de cuivre est décomposé, car l'acide sulfurique, comme il a été dit précédemment, se volatilise en partie et en partie se réduit en acide sulfureux et en oxygène ; cet oxygène, suivant Plattner, peut, avec celui contenu dans l'air atmosphérique, transformer en oxyde l'oxydule restant. Mais, peut-on demander, l'acide sulfurique volatilisé ne serait-il pas réduit par l'oxydule avec formation d'acide sulfureux et d'oxyde de cuivre ? S'il y a de la vapeur d'eau en présence, comme c'est toujours le cas dans les opérations de grillage ordinaires, elle se combinera avec l'acide sulfurique anhydre qui pourra se dégager et produira une vapeur blanche.

Sous-sulfure de cuivre chauffé en mélange avec de l'oxydule, de l'oxyde ou du sulfate de cuivre. — On peut établir en thèse générale que lorsque le sous-sulfure de cuivre est mélangé intimement avec les composés oxydés du cuivre, en telle proportion que le soufre et l'oxygène y existent dans le rapport de combinaison nécessaire pour former de l'acide sulfureux, et que le mélange est chauffé jusqu'au point de fusion du cuivre, la totalité du cuivre reprendra l'état métallique et tout le soufre se dégagera à l'état d'acide sulfureux. Par là, il est aisé de concevoir comment, par l'action de l'air et de la chaleur seulement, le sous-sulfure de cuivre peut être complétement réduit. Il faut d'abord le griller jusqu'à ce que le produit contienne du soufre et de l'oxygène, dans la proportion ci-dessus indiquée, et puis élever la température jusqu'au point de fusion du cuivre.

Quand l'oxygène excède ce rapport, une quantité proportionnelle d'oxydule ou d'oxyde de cuivre, suivant le cas, reste dans le produit. Réciproquement, quand le soufre excède ce rapport, une quantité proportionnelle de sous-sulfure de cuivre se trouve dans le résidu. Les équations suivantes expriment les résultats des divers rapports entre le soufre et l'oxygène :

1. — $Cu^2S + 2Cu^2O = Cu^6 + SO^2$
2. — $Cu^2S + 2CuO = Cu^4 + SO^2$
3. — $Cu^2S + 3CuO = Cu^3 + Cu^2 + SO^2$
4. — $CuS + 6CuO = 4Cu^2O + SO^2$
5. — $Cu^2S + CuO,SO^3 = Cu^3 + 2SO^2$
6. — $Cu^2S + 2CuO,SO^3 = 2Cu^2O + 3SO^2$
7. — $Cu^2S + 4CuO,SO^3 = 6CuO + 5SO^2$

La plupart de ces réactions ont été confirmées par les essais de M. W. Baker, de Sheffield. Dans les expériences de ce genre, on ne doit cependant pas supposer qu'on puisse parvenir à l'exactitude théorique, principalement à cause de l'action corrosive exercée à une haute température, par les oxydes de cuivre sur les creusets, et de la formation des composés de silice, d'alumine et d'oxyde de

cuivre. Néanmoins, avec de l'attention et de l'habitude, les résultats approchent suffisamment de ceux qu'indique la théorie, pour démontrer l'exactitude pratique des formules. Il est surtout désirable, pour diminuer autant que possible l'erreur due à la corrosion des creusets, de faire de pareils essais à la température la plus basse à laquelle les réactions se passent. Il faut avoir soin de prévenir la réduction des composés oxydés de cuivre par les gaz des fourneaux.

		Grammes
1. —	Cu^2S =	64,773
	$2Cu^2O$ =	116,332

Le culot de cuivre pesait 149gr,043, le poids théorique étant de 154gr,829; différence, 5gr,786.

		Grammes
2. —	Cu^2S =	64,773
	$2CuO$ =	64,773

Le culot de cuivre pesait 83gr,881, le poids théorique étant de 103gr,377 ; différence, 19gr,496. Une espèce de matte mince, comme du sous-sulfure de cuivre, adhérait au culot.

		Grammes
3. —	Cu^2S =	32,386
	CuO,OSO^2 =	32,386

Le culot pesait 33gr,423, le poids théorique étant de 38gr,604; différence, 5gr,181.

Cuivre chauffé avec du protoxyde de plomb. — Les expériences suivantes sont dues à M. R. Smith.

		Grammes
1. —	Cu^4 (granulé) =	20,727
	PbO (litharge de commerce) =	18,136

Le produit bien fondu se composait d'une scorie (1) et d'un

(1) Dans la description de ces essais, nous nous sommes servi du terme Scorie pour indiquer que le produit n'était ni de la *matte*, ni du *métal*.

culot métallique pesant 22gr,023. La scorie était compacte, opaque et d'un rouge brun. Le culot était, à l'extérieur, de la couleur du cuivre et friable, présentant une cassure fibreuse et d'un rouge grisâtre ; il contenait 19gr.,976, ou 90,7 pour 100 de cuivre.

		Grammes
2. — Cu^2 (tournures fines)	=	20,727
PbO (litharge du commerce)	=	36,272

La litharge fut placée sur le cuivre et le mélange chauffé progressivement jusqu'au rouge vif. Le produit fondu se composait d'une scorie et d'un culot métallique pesant 22gr,023. La scorie, d'un gris foncé à la surface, à cassure vitreuse, opaque et d'un rouge brun, présentait des cristaux en aiguilles, confusément groupés. Le culot ayant extérieurement la couleur du cuivre, se criquait sous le marteau et offrait une cassure d'un gris de plomb terne ; il contenait 84,94 pour 100 de cuivre.

		Grammes
3. — Cu	=	20,727
PbO	=	72,545

La fonte se composait d'une scorie et d'un culot métallique pesant 20gr,792 ; celle-là était d'un gris noir à la surface, avec un éclat un peu métallique et offrait des groupes de cristaux aciculaires entrelacés ; la cassure était colorée en rouge brun approchant du noir, vers la surface. Le culot avait extérieurement la couleur du cuivre ; la cassure était grenue et d'un gris de plomb terne ; il contenait 15gr,137 ou 72,8 pour 100 de cuivre.

		Grammes
4. — Cu	=	20,727
2PbO	=	145,090

Composé d'une scorie et d'un bouton métallique pesant 25gr,391. La scorie ressemblait à celle du n° 3, excepté qu'elle était un peu truitée. Le culot était extérieurement de la couleur du cuivre et un peu plus malléable que celui du n° 3 ; sa cassure était fibreuse

ou soyeuse et d'un gris-plomb. L'expérience, répétée avec du cuivre granulé, a donné le même résnltat, sauf que le bouton pesait 24gr,160 et contenait 13gr,207, ou 54,66 pour 100 de cuivre.

		Grammes
5. — Cu	=	10,364
3PbO	=	108,818

Produit composé d'une scorie et d'un culot métallique pesant 12gr,631. La scorie, d'un gris noir à la surface, avait un éclat faiblement métallique. La partie inférieure était vitreuse et d'un brun foncé ; la partie supérieure, ou à peu près les 3/4 de la scorie était grenue et présentait par places des fibres cristallines; sans éclat, variant en couleur du rouge brun au brun jaune verdâtre et même noir, elle était rouge dans les parties adhérentes au bouton et transparente en lamelles minces. Le culot était composé de deux couches: une supérieure, dure, à cassure fibreuse, et, d'après son aspect, évidemment riche en cuivre; l'autre, molle et analogue au plomb; il contenait 3gr.,686 ou 29,2 pour 100 de cuivre.

		Grammes
6. — Cu	=	4,145
6PbO	—	87,055

La fonte a donné une scorie et un culot métallique pesant 5gr,570. La scorie était vitreuse, demi-opaque et d'un brun foncé. Le culot ressemblait à du plomb et ne paraissait pas séparé en deux couches; il contenait 0gr,086, ou 12,23 pour 100 de cuivre.

Ces résultats s'accordent assez bien avec ceux de Berthier (1) et démontrent que lorsque le cuivre est chauffé avec de la litharge, il est seulement oxydé au degré correspondant au sous-oxyde; ce même fait est prouvé en chauffant un mélange d'oxydule et de litharge (p. 2). Dans les six expériences précédentes, les dif-

(1) *Traité des Essais*, t. I, p. 385.

férences entre les poids des culots obtenus et ceux que la théorie indique, sont : (en prenant 32 pour le poids atomique du cuivre et 104 pour celui du plomb) $0^{gr},826$ — $0^{gr},032$ — $3^{gr}.426$ — $1^{gr},904$ et $0^{gr},049$.

Ces nombres, à l'exception du troisième, sont aussi faibles qu'on peut l'espérer dans des essais de ce genre. Il résulte de la dernière expérience que, lorsque le cuivre est chauffé avec 21 fois son poids de litharge, il n'en reste pas moins 1/6 qui ne s'oxyde pas.

Cuivre fondu avec du sulfate de plomb. — Expériences de M. R. Smith.

		Grammes
1. —	Cu^2	= 20,727
	PbO,SO^3	= 49,227

La réaction est très-énergique, mais elle n'a lieu qu'à une forte chaleur rouge. Il se dégage de l'acide sulfureux et l'on trouve une scorie compacte, opaque, d'un rouge brun noir et scorifiée à la surface supérieure, et de couleur orange à la partie inférieure. Berthier décrit le produit qu'il a obtenu de ce mélange comme compacte, à cassure brillante, opaque et d'une très-belle couleur de cire à cacheter.

		Grammes
2. —	Cu	= 10,364
	PbO,SO^3	= 49,227

Résultat semblable à celui de la dernière expérience. La scorie est d'un rouge brun, plus foncé vers la surface supérieure qui est recouverte d'une pellicule noire, d'un éclat légèrement métallique. Comme il n'y a point de globules de cuivre, celui-ci a été complétement oxydé.

Cuivre fondu avec du sesquioxyde de fer. — Expériences de M. R. Smith. On s'est servi d'hématite pulvérisée finement et de tournures de cuivre.

		Grammes
1. —	Cu^2	= 4,145
	F^2O^3	= 5,182

Le mélange a été rendu aussi intime que possible, puis placé dans un petit creuset d'argile couvert et soumis, pendant une heure, à la haute température d'un moufle. Le contenu du creuset formait une masse noire adhérente ; le cuivre était oxydé à la surface et très-cassant.

	Grammes
2. — Cu	= 2,073
Fe^2O^3	= 5,182

Même résultat que celui de la dernière expérience.

Cuivre fondu avec du peroxyde de manganèse. — Expériences de M. R. Smith.

	Grammes		Grammes
1. — Cu	= 4,145	2. — Cu^2	= 4,145
MnO^2	= 12,955	MnO^2	= 3,239

Mêmes résultats qu'avec le sesquioxyde de fer. Suivant Berthier, le peroxyde de manganèse est réduit en protoxyde, et, par l'addition d'un peu de verre, on obtient une scorie très-fusible qui contient de l'oxydule de cuivre et du protoxyde de manganèse.

Oxyde de cuivre fondu avec du plomb métallique. — Expériences de M. R. Smith.

	Grammes
1. — 2CuO	= 51,818
Pb (granulé)	= 67,364

Le mélange s'est fondu aisément en une scorie opaque, noire et cristalline, ayant un éclat semi-métallique. Le produit devrait avoir pour formule $Cu^2O + PbO$.

	Grammes
2. — 3CuO	= 31,091
Pb^2	= 53,891

Produit formé d'une scorie et d'un culot métallique pesant 29gr,795. La scorie, vitreuse en partie seulement, était opaque et d'un brun rougeâtre. Le culot avait extérieurement la couleur du



cuivre et sa cassure était d'un gris de plomb terne ; il contenait 21gr,420 ou 71,9 pour 100 de cuivre.

Grammes
3. — CuO = 25,909
Pb = 67,364

Masse bien fondue, se composant d'une scorie d'un rouge brun et d'un culot métallique pesant 22gr,217. L'expérience, répétée avec la moitié des quantités précédentes, donna une scorie vitreuse et d'une couleur plus rouge que la première fois ; culot ressemblant au plomb, avec cassure fibreuse et pesant 11gr,659 ; il contenait 7gr,753 ou 66,5 pour 100 de cuivre.

Oxydule réduit avec du protoxyde de plomb. — Expériences de M. R. Smith.

Grammes
1. — Cu^2O = 46,636
2PbO = 71,546

Ce mélange se fondit au rouge sombre, et attaqua le creuset très-rapidement. Le produit était cristallin et d'un brun noir rougeâtre.

Grammes
2. — Cu^2O = 46,636
2PbO = 145,092

Ce mélange fondit comme dans la dernière expérience ; le produit avait à peu près les mêmes caractères ; sa surface était couverte d'une pellicule noire, avec un éclat semi-métallique.

Il suit de ces essais que l'oxydule n'est oxydé à aucun degré supérieur, quand on le chauffe avec le protoxyde de plomb, car autrement, il y aurait séparation de plomb métallique.

Oxyde de cuivre réduit avec du protoxyde de plomb. — Expérience de M. R. Smith.

Grammes
1. — CuO = 25,909
PbO = 72,546

Scorie compacte, dure et terne, noire à la surface, cristalline et d'un éclat métallique ; la couleur de la cassure variait de bas en haut, du brun au noir.

	Grammes
2. — CuO =	12,955
$2PbO$ =	72,546

Scorie cristalline, éclatante, d'un gris verdâtre ; beaucoup plus molle que la dernière et ressemblant davantage au protoxyde de plomb ; unie à la surface supérieure, noire et d'un éclat semi-métallique.

Oxyde de cuivre fondu avec du sulfure de plomb. — Expériences de M. R. Smith avec de la galène très-pure.

	Grammes
1. — CuO =	25,909
PbS =	77,728

Ce mélange se fondit avec une vive effervescence. Composé d'une scorie vitreuse, opaque, noire et d'une matte pesant 43gr,665 d'un gris noir et cristallin ; cassure ressemblant à de la galène fondue. L'expérience répétée avec la moitié des quantités précédentes, donna une matte pesant 19gr,561 et contenant 9gr,217 ou 47.13 pour 100 de cuivre. Berthier attribue une belle couleur rouge à la scorie produite par ce mélange.

	Grammes
2. — $3CuO$ =	38,864
$2PbS$ =	77,728

Fusion avec une vive effervescence. Le produit se composait d'une scorie vitreuse, opaque, d'un rouge brun et d'une matte gris de plomb purpurin, pesant 45gr,989 ; un petit culot de plomb mou adhérait à la partie inférieure ; il contenait 32gr,671 ou 71,04 pour 100 de cuivre.

	Grammes
3. — $2CuO$ =	51,818
PbS =	77,728

Le mélange se fondit avec une effervescence considérable. Composé d'une scorie compacte, dure, friable, opaque, d'une couleur rouge de cire à cacheter et d'une matte gris-pourpré ; à la partie inférieure adhérait avec une grande ténacité un culot métallique de la couleur du cuivre : la cassure de ce culot était à grains serrés, terne et d'un gris rougeâtre ; il se criquait sous le marteau. La matte et le culot pesaient ensemble 36gr,597 ; celui-ci seul pesait 19gr,885 et contenait 91gr,367, ou 97,44 pour 100 de cuivre.

		Grammes
4. —	3CuO =	64,773
	PbS =	64,773

Le mélange se fondit, mais avec moins d'effervescence que les précédents ; scorie d'un rouge brun, plus foncée à la surface supérieure, avec un culot métallique semblable à du cuivre, pesant 9gr,068 ; il contenait 8gr,977, ou 99 pour 100 de cuivre.

		Grammes
5. —	4CuO =	51,818
	PbS =	38,864

Légère effervescence : scorie pareille à celle de la dernière expérience, et un culot métallique, comme du cuivre, pesant 10gr,493, à cassure fibreuse ; il contenait 10gr,150, ou 96,7 pour 100 de cuivre.

Oxydule fondu avec du protosulfure de fer et de la silice. — Expériences de M. R. Smith.

	Grammes
3CuO =	83,946
3FeS =	50,911
SiO^2 =	17,877

Ces substances furent mélangées intimement et exposées à une haute température, dans un creuset à grain serré. Le produit se composait d'une scorie vitreuse, opaque, noire, et d'une matte ressemblant au sous-sulfure de cuivre et pesant 86gr,148.

Les proportions de ce mélange sont telles qu'en supposant le cuivre converti entièrement en sous-sulfure, il devrait se former un silicate tribasique de protoxyde de fer. En admettant que cette réaction ait eu lieu, la matte aurait dû peser 93gr,273 ; et comme la différence entre ce nombre et celui obtenu est seulement de 7gr,125, différence qui n'est pas importante si l'on considère la nature de l'essai, on peut conclure que la réaction supposée s'est opérée, du moins en très-grande partie. Cette réaction, d'un grand intérêt dans la fonte du cuivre, peut s'exprimer par la formule suivante :

$$3Cu^2O + 3FeS + SiO^3 = 3FeO,SiO^3 + 3Cu^2S$$

La même expérience, avec les mêmes proportions, fut répétée dans un creuset de plombagine. On obtint une scorie analogue et une matte semblable au sous-sulfure de cuivre, qui contenait du cuivre fibreux dans les cavités, près de la surface. Au fond du creuset, il y avait aussi un peu de cuivre métallique, à travers lequel se trouvait disséminé du sous-sulfure.

Sous-sulfure de cuivre soumis à l'action de l'hydrogène, à de hautes températures. — Suivant Berthier (1) et H. Rose (2), le sous-sulfure de cuivre ne se réduit pas, quand on le chauffe au rouge, dans un courant d'hydrogène. Dans ses expériences, M. A. Dick a fait passer de l'hydrogène parfaitement sec sur du sous-sulfure de cuivre, dans un tube de verre d'Allemagne chauffé jusqu'à ramollissement du verre. Il se dégage de l'hydrogène sulfuré en petite quantité, et le résidu, là où il a été soumis à la plus forte chaleur, a l'aspect du cuivre.

Sous-sulfure de cuivre exposé à la vapeur d'eau à une haute température. — Le sous-sulfure de cuivre fut préparé en chauffant ensemble du cuivre précipité par la pile et du soufre. Le produit fut réduit en poudre et chauffé de nouveau avec du soufre, afin qu'il ne restât point de cuivre métallique. On établit dans un

(1) *Traité des essais*, t. II, p. 102.
(2) *Jahres Bericht*. Berzélius, 1827, p. 110.

fourneau, capable de donner une chaleur blanche, un tube en porcelaine, recouvert extérieurement d'un mélange d'argile réfractaire et d'amiante. Le sulfure en poudre fut placé dans une petite capsule en porcelaine, au fond de laquelle l'amiante était retenue par un fil de platine, afin d'empêcher son adhérence aux parois du tube. La vapeur passant à travers le tube, on fit avancer graduellement la nacelle jusqu'à l'endroit le plus chaud. Il se dégagea d'abord de l'hydrogène sulfuré qu'on pouvait reconnaître à l'odeur, et du soufre libre se déposa dans la vapeur condensée. Nous avons parfaitement reconnu, avec M. Dick, l'odeur de l'acide sulfureux en mélange avec l'hydrogène sulfuré, bien que ces gaz se décomposent mutuellement avec formation d'eau et dépôt de soufre. Peu de temps après, ces gaz cessèrent de se dégager avec la vapeur, ou du moins ce fut en très-petite quantité. Pendant trois quarts d'heure, le tube fut chauffé jusqu'à blanc et on maintint tout ce temps un fort courant de vapeur. La nacelle fut alors retirée petit à petit du tube avec un fil de fer, et quand la température eut atteint 100°C. environ, on la sortit de la vapeur. Le produit consistait en plusieurs globules de sous-sulfure fondu, dont la surface était recouverte de petites excroissances de cuivre métallique. Dans une seconde expérience, on recueillit une quantité considérable de globules de cuivre. L'expérience fut répétée une troisième fois avec les mêmes résultats.

En 1837, M. Regnault fit aussi plusieurs essais à ce sujet. Il constata qu'au rouge, la vapeur d'eau exerce seulement une très-faible action sur le sous-sulfure de cuivre, avec séparation d'une petite quantité de cuivre métallique et d'hydrogène sulfuré. Cependant, à une forte chaleur blanche, le sous-sulfure est énergiquement décomposé; l'hydrogène se dégage abondamment avec de l'hydrogène sulfuré, et des gouttelettes de soufre se condensent dans le tube. Après sept heures, le dégagement du gaz cessa et on reconnut que le sous-sulfure de cuivre avait été complétement réduit à l'état métallique. Le culot de cuivre était très-brillant. M. Regnault explique la production de l'hydrogène libre par la décom-

position qu'éprouve l'hydrogène sulfuré à une haute température. Il remarqua que, quand ce gaz est soumis isolément à la chaleur blanche, il n'est décomposé que très-partiellement; comme la présence de la vapeur d'eau ne peut pas favoriser la décomposition, il suppose que, dans cette expérience, le dégagement abondant d'hydrogène doit être attribué à ce que l'hydrogène sulfuré, à l'état naissant, est décomposé plus facilement que lorsqu'il est à l'état gazeux (1). En présence de ces résultats, Gmelin demande ce que devient l'oxygène de l'eau (2)? Il est facile de répondre à cette question. Si l'hydrogène de l'eau se combine avec le soufre, son oxygène doit se combiner avec le cuivre pour former de l'oxyde de cuivre; mais cet oxyde ainsi formé devrait, à la haute température de l'essai, agir immédiatement sur le sous-sulfure encore intact, avec lequel il peut se trouver en présence, en formant de l'acide sulfureux et du cuivre métallique. Une partie de cet acide sulfureux peut s'échapper du tube, comme dans l'expérience de M. Dick, tandis que le reste peut être décomposé par l'hydrogène sulfuré, avec formation d'eau et mise en liberté du soufre.

Cuivre métallique soumis à l'action de la vapeur d'eau à une haute température. — Suivant M. Regnault, si l'on fait passer de la vapeur d'eau sur du cuivre métallique, dans un tube en porcelaine chauffé à blanc, il se dégage du gaz hydrogène en quantité très-notable. En continuant l'opération pendant trois ou quatre heures, on a recueilli de 80 à 90 centimètres cubes de gaz inflammable. Après l'expérience terminée, le tube fut brisé et l'on trouva que la partie antérieure était tapissée d'une couche très-mince de matière noire qui se dissolvait dans les acides et présentait les caractères de l'oxyde de cuivre. M. Regnault suppose que cette couche d'oxyde peut avoir été formée par la volatilisation d'un peu de cuivre, et son oxydation, à cet état très-divisé, par la vapeur d'eau. Le cuivre fondu dans le tube avait un éclat métallique vif; sur quelques points de sa surface, il présentait une pellicule d'oxyde

(1) *Annales des Mines*, 3e sér. t. II, p. 44.
(2) Handbook of Chem. Cavendish Society, t. V, p. 424.

excessivement mince et de couleur plus foncée. Cette expérience prouve que le cuivre métallique est capable de décomposer la vapeur d'eau, mais seulement à une très-haute température, et même alors, si faiblement, qu'il serait impossible d'obtenir une oxydation complète. On pourrait objecter, comme le remarque M. Regnault, que le cuivre ne décompose la vapeur d'eau que sous l'influence de la silice du tube. Pour s'assurer de la valeur de cette objection, il a exposé dans un tube en porcelaine chauffé à blanc, un mélange de tournures de cuivre et de silice finement divisée (comme celle qu'on obtient par l'action de l'eau sur l'acide hydrofluosilicique) à l'action de la vapeur d'eau. L'opération fut continuée pendant quatre heures, mais l'hydrogène ne se dégagea pas en plus grande quantité que dans l'essai précédent. Le métal était fondu en gouttelettes et par places, au milieu de la silice ; à d'autres endroits, il avait conservé sa forme ; sa surface n'était pas plus brillante qu'avant l'expérience ; sa couleur était devenue tout à fait rosée, comme celle du cuivre contenant de l'oxygène. On ne découvrit aucunes traces de silicate d'aucun des oxydes de cuivre (1).

Sous-sulfure de cuivre fondu avec du charbon. — Suivant Berthier, le charbon réduit lentement le sous-sulfure, mais seulement à une très-haute température. M. R. Smith a fait l'expérience suivante :

12gr,955 de sous-sulfure furent portés à une haute température dans un creuset brasqué. Le produit se composait de 12gr,242 de sous-sulfure intact et de 0gr,550 de cuivre métallique. Le soufre avait dû se dégager en combinaison avec le carbone.

Sous-sulfure de cuivre fondu avec du fer. — Ces essais ont été faits par M. W. Baker.

		Grammes
1. —	Cu^2S	= 64,773
	Fe (en limaille)	= 52,865

(1) *Annales des Mines*, 3e sér., t. XI, p. 26.

Le mélange fut exposé, pendant 20 minutes, à une forte chaleur rouge, dans un creuset avec couvercle luté. Le produit fondu se composait d'une matte et d'un bouton de métal pesant 34gr,848. Le métal, analysé par M. Tween, avait la composition suivante :

Cuivre........	62,45
Fer..........	31,70
Soufre........	3,85
	98,00

Grammes
2. — Cu^2S = 64,773
Fe^2 = 45,341

Ce produit était fondu et se composait d'une matte et de métal : il était friable et légèrement cristallin vers les parties basses et extérieures, présentant une cassure inégale et d'une couleur gris de fer foncée, avec une teinte rougeâtre.

Grammes
3. — Cu^2S = 64,773
$Fe^{2\,1/2}$ = 58,943

Pendant 45 minutes, le mélange fut soumis dans un creuset avec couvercle luté, à la haute température d'un fourneau chauffé avec de l'anthracite. Il n'y eut pas de séparation de la matte et du métal. Le produit était friable et de couleur pourpre ; sa cassure était inégale, cristalline, surtout à la partie inférieure et d'un gris rougeâtre foncé.

Grammes
4. — Cu^2S — 64,773
Fe^4 = 91,339

Produit bien fondu et d'un gris rougeâtre foncé ; il n'y avait pas de séparation bien nette de la matte et du métal. A la surface supérieure se trouvait une légère couche de matte compacte, non cristalline et d'un gris foncé ; au-dessous, la masse était cristalline. Il contenait du cuivre fibreux, surtout au centre, et à la profondeur d'environ un tiers de la masse à partir du sommet où il paraissait y avoir eu une cavité. En le mélangeant avec le cuivre fi-

breux, on observait des cristaux nets d'un gris foncé, comme ceux du sous-sulfure de cuivre, qui se produisent quelquefois pendant la fonte du cuivre.

D'après les expériences précédentes, il paraît que le sous-sulfure de cuivre est réduit, seulement en partie, à l'état métallique, quand il est chauffé avec du fer. Il se forme un sulfure double de cuivre et de fer que le fer ne réduit pas.

Sous-sulfure de cuivre fondu avec du zinc. — Ces essais ont été faits par M. R. Smith.

		Grammes
1. —	Cu^2S	= 20,727
	Zn (en poudre fine)	= 8,291

Le mélange intime porté au rouge vif, pendant vingt minutes, dans un creuset de Cornouailles avec couvercle luté, donna un produit pesant 15gr,934 avec une perte en poids de 13gr,084 ; il se composait d'une couche mince de matte, d'un gris-bleu foncé, et d'un culot métallique de la couleur du laiton ; ils adhéraient fortement. La matte contenait 58,4 pour 100 de cuivre, et le bouton 81,8 pour 100.

		Grammes
2. —	Cu^2S	= 10,364
	Zn^2	= 8,291

Le produit pesait 11gr,789 ; soit une perte en poids de 4gr,081. Il se composait d'une couche de matte pesant 6gr,866. La matte était compacte, friable, avec cassure à grain fin et cristalline à l'extérieur ; la surface supérieure était couverte en partie de cuivre fibreux ; il contenait 62,37 pour 100 de cuivre. Le culot était bien fondu, de la couleur du laiton et contenait 80,9 pour 100 de cuivre. La perte de cuivre atteignit 0gr,183. Les 2/7 environ du cuivre du sous-sulfure avaient été réduits à l'état métallique.

Sous-sulfure de cuivre réduit avec du plomb. — Les expériences suivantes sont de M. R. Smith. Le plomb fut préparé en le

brassant constamment pendant qu'il se solidifiait et en tamisant la poudre ainsi obtenue. Les matières furent mélangées intimement et chauffées dans des creusets, en terre de Cornouailles, mais non lutés.

		Grammes
1. —	Cu^2S	= 25,909
	Pb (en poudre fine)	= 33,682

Le produit fondu se composait d'une matte et d'un bouton métallique pesant 32gr,062 ; ils adhéraient fortement. La matte était compacte, dure. d'un gris purpurin et semi-vitreuse. Le métal, analogue au plomb, était malléable, mais on pouvait aisément le casser ; il contenait 10,3 pour 100 de cuivre.

		Grammes
2. —	$2Cu^2S$	= 25,909
	Pb^2	= 50,523

La description du produit de la dernière expérience s'applique également à celui-ci. Le culot métallique pesait 48gr,904 et contenait 8,84 pour 100 de cuivre.

		Grammes
3. —	Cu^2S	= 25,909
	Pb^2	= 67,364

Le produit présentait les mêmes caractères que celui du premier essai ; le culot pesait 66gr,004 et renfermait 6,06 pour 100 de cuivre.

Dans les trois expériences précédentes, les quantités de cuivre réduit à l'état métallique étaient respectivement : 3gr,305, — 4gr,312 et 4gr,461. La quantité de cuivre dans le sous-sulfure employé était la même pour chaque essai, savoir 20gr,727. De là on peut conclure que, quand l'on chauffe le sous-sulfure de cuivre avec une quantité de plomb quelconque, la proportion de cuivre réduit à l'état métallique varie entre 1/5 et 1/6.

Sous-sulfure de cuivre fondu avec l'étain. — Expérience de M. W. Baker.

		Grammes
Cu^2S	=	64,773
Sn (en poudre)	=	48,042

Le mélange intime fut chauffé au rouge vif pendant dix minutes dans un creuset en terre de Cornouailles, renfermé dans un autre creuset, avec couvercle luté. Le creuset intérieur avec son contenu fut pesé avant et après l'essai ; la perte atteignait seulement 1gr,166.

Le produit se composait d'une matte et d'un culot métallique qui se séparaient aisément. La matte contenant l'étain était compacte, cristalline et plus grise que le sous-sulfure de cuivre. Le métal était cristallin, avec une cassure lamelleuse, très-friable et blanc ; il avait la composition suivante ;

Étain............	65,17
Cuivre............	33,25
Soufre............	0,37
	98,79

On peut, en conséquence, le regarder comme un alliage défini de la formule Cu Sn. Et la réaction qui a lieu peut s'exprimer par l'équation suivante :

$$2Cu^2S + Sn^2 = CuSn + (Cu^2S + Cu,Sn,S)$$

Ainsi, dans deux équivalents de sous-sulfure de cuivre, un équivalent du cuivre est remplacé par un d'étain, et l'équivalent ainsi remplacé forme un alliage défini avec un équivalent d'étain. On peut considérer la matte comme résultant de la substitution d'un équivalent d'étain à un de cuivre, dans les deux équivalents du sous-sulfure.

Sous-sulfure de cuivre fondu avec de l'antimoine. — Expériences de M. R. Smith.

		Grammes
1. —	Cu^2S =	10,364
	Sb =	16,711

Après mélange intime, le produit pesait 26gr,492; soit une perte de 0gr,583 ; il se composait d'une matte et d'un culot qui adhéraient fortement ensemble. La matte formait à peu près un quart de la masse entière; elle contenait 57,48 pour 100 de cuivre. Le culot métallique ressemblant à de l'antimoine, avait une cassure lamelleuse, et renfermait 19,2 pour 100 de cuivre.

		Grammes
2. —	$3Cu^2S$ =	15,545
	Sb =	8,356

Le produit pesait 23gr,642 ; soit une perte de 0gr,259 ; il se composait de matte et de métal identiques à ceux de la dernière expérience. La matte et le métal adhéraient si fortement, qu'il fut impossible de les détacher pour les peser avec quelque exactitude. La matte contenait 57,9 pour 100 de cuivre. Le métal avait la composition suivante :

Cuivre	33,40
Antimoine (par différence)	60,56
Soufre	6,04
	100,00

Cuivre fondu avec du trisulfure d'antimoine. — Ces essais furent faits dans le Laboratoire métallurgique par M. Ambroise Tween, qui se servit de l'ancien poids atomique de l'antimoine; 129.

		Grammes
1. —	Cu^2 =	12,307
	SbS^3 =	22,929

Le cuivre était en fils coupés en petits morceaux. On fit un mélange intime qu'on exposa pendant vingt minutes au rouge vif, dans un creuset en terre de Cornouailles avec couvercle luté.

Le produit pesait 33gr,487, correspondant à une perte de 1gr,749; il se composait d'une matte et d'un culot qui adhéraient très-fortement ensemble. La matte et le métal étaient composés de la manière suivante :

	Matte	Métal
Cuivre	47,53	3,86
Antimoine (par différence)	29,32	95,97
Soufre	23,15	0,17
	100,00	100,00

En adoptant le poids atomique 120,3 récemment établi par M. Schneider et H. Rose, la composition de la matte peut s'exprimer peu près par la formule :

$$3Cu^2S + SbS^3$$

		Grammes
2. —	Cu^6 =	24,614
	SbS^3 =	22,929

Le produit pesait 44gr,628, donnant une perte de 2gr,915; il se composait de matte et de métal adhérant fortement ensemble. La matte et le bouton de métal étaient composés comme suit :

	Matte	Métal
Cuivre	66,44	42,54
Antimoine (par différence)	16,91	57,06
Soufre	16,65	0,40
	100,00	100,00

		Grammes
3. —	Cu^{12} =	49,292
	SbS^3 =	22,029

Le produit pesait 70gr,408 avec une perte de 1gr,813. Il se

composait de matte et de métal, qui ne pouvaient pas se détacher et qui étaient composés ainsi qu'il suit :

	Matte	Métal
Cuivre	75,9	66,72
Antimoine (par différence)	22,8	32,98
Soufre	1,3	0,30
	100,00	100,00

		Grammes
4. —	Cu^{18} =	73,916
	SbS^3 =	22,929

Le produit pesait 95gr,476 avec une perte de 1gr,360. Il se composait d'une matte et de métal qui adhéraient fortement ensemble et qui avaient pour composition :

	Matte	Métal
Cuivre	77,36	75,90
Antimoine (par différence)	21,31	24,03
Soufre	1,33	0,07
	100,00	100,00

Sous-sulfure de cuivre chauffé avec du protoxyde de plomb. — Les essais ont été faits par M. Baker, et les dosages par M. A. Tween. Les matières furent mêlées intimement et chauffées dans des creusets de Cornouailles couverts, pendant environ dix minutes, à une température juste suffisante pour produire une fusion parfaite.

		Grammes
1. —	Sous-sulfure de cuivre.. =	25,900
	Litharge =	129,546

Le produit se composait d'une scorie, d'une matte et d'un culot métallique; le culot, du poids de 26gr,557, ressemblait à du plomb et contenait 1gr,46 ou 5,5 pour 100 de cuivre. La scorie paraissait être composée de protoxyde de plomb et d'oxydule de cuivre.

		Grammes
2. —	Sous-sulfure de cuivre.. =	6,477
	Litharge =	129,546



Le produit se composait d'une scorie cristalline, opaque, d'un brun rougeâtre, et d'un culot métallique pesant 25^{gr},520 ; il ressemblait à du plomb et contenait 1^{gr},48 de cuivre, ou 5,8 pour 100.

			Grammes
3. —	Sous-sulfure de cuivre..	=	6,477
	Litharge.............	=	161,932

Le produit se composait d'une scorie comme dans la dernière expérience, et d'un culot pesant 27^{gr},334 ; il ressemblait à du plomb et renfermait 1^{gr},404 de cuivre, ou 5,16 pour 100.

On voit par là qu'en chauffant du scus-sulfure de cuivre avec vingt fois son poids de protoxyde de plomb, tout le soufre est oxydé ; autrement, on aurait obtenu une matte dans la seconde expérience. Le soufre est converti en acide sulfureux qui, en se dégageant, produit l'effervescence observée. Quatre parties environ en poids de protoxyde de plomb contiennent assez d'oxygène pour convertir le soufre d'une partie de sous-sulfure de cuivre en acide sulfureux et le cuivre en oxydule ; mais, dans la pratique, il faut une plus grande quantité de protoyde de plomb pour produire ce résultat. Les expériences précédentes tendent à confirmer l'opinion de Berthier, à savoir : que lorsque la litharge est combinée avec une certaine proportion d'oxydule, elle cesse d'exercer aucune action sur le sous-sulfure de cuivre, bien que chaque oxyde séparément ait le pouvoir de décomposer ce sulfure.

Sous-sulfure de cuivre réduit avec du sulfate de plomb. — Suivant Berthier, le sulfate de plomb attaque simultanément les deux éléments du sous-sulfure ; en sorte qu'il ne résulte jamais de la réaction entre ces deux substances, ni cuivre ni alliage de cuivre et de plomb. Le produit se compose d'une matte qui paraît contenir du sulfure de plomb, et d'une scorie rouge composée d'oxyde de plomb et d'oxydule de cuivre ; il se dégage de l'acide sulfureux. Pour décomposer la totalité du sulfure de cuivre, il faudrait le

mêler avec sept fois son poids au moins de sulfate de plomb, et il résulterait de ce mélange une scorie formée d'oxyde de plomb et d'oxydule de cuivre (1).

Sous-sulfure de cuivre chauffé avec du nitre. — Le nitre agit vivement au rouge naissant. Quand le nitre est en quantité suffisante pour convertir la totalité du soufre en acide sulfurique et qu'on empêche le contact de l'air, tout le cuivre est réduit et la scorie se compose uniquement de sulfate de potasse. Pour modérer la décrépitation, il faut ajouter au mélange une assez grande quantité de carbonate alcalin (Berthier). L'équation suivante exprime la réaction :

$$Cu^2S + KO,EO^5 = Cu^2 + KO,SO^3 + NO^2$$

Quand le nitre est en excès, la scorie contient de l'oxydule.

Sous-sulfure de cuivre chauffé avec de la soude caustique. — Suivant Berthier, le sous-sulfure est décomposé en partie, avec séparation de cuivre métallique et formation de sulfate de soude et d'un sulfure double de sodium et de cuivre. La présence du charbon favorise beaucoup la désulfuration. Avec un mélange d'une partie de sous-sulfure et de deux parties de soude caustique, Berthier a obtenu 0,32 de cuivre; avec un mélange d'une partie de sous-sulfure, 1 partie de soude caustique et 0,4 de charbon, il a obtenu 0,54 de cuivre. La première quantité est presque la même que celle que nous avons obtenue en chauffant un mélange de sous-sulfure, de carbonate de soude et de charbon.

La formule suivante exprime cette réaction :

$$4Cu^2S + xCu^2S + 4NaO = NaO,SO^3 + 3NaS\ yCu^2S + Cu^8$$

Sous-sulfure de cuivre chauffé avec du carbonate de soude. — Les expériences suivantes sont de M. R. Smith.

(1) *Traité des Essais*, t. II, p. 406.

1. — Un mélange de 12^{gr},955 de sous-sulfure de cuivre avec une quantité considérable de carbonate de soude, fut chauffé dans un creuset de Cornouailles couvert; il ne se sépara point de cuivre métallique. Le produit se composait d'une scorie d'un noir brunâtre et d'une matte qui ressemblait à du sous-sulfure de cuivre. L'expérience répétée eut le même résultat.

2. — On fit chauffer, dans un creuset de Cornouailles couvert, un mélange composé de 12^{gr},955 de sous-sulfure de cuivre, d'environ 25^{gr},910 de carbonate de soude sec et de 3^{gr},239 de charbon. Le produit se composait d'une scorie noire, un peu cristalline et d'un culot métallique, friable, ressemblant à du cuivre et pesant 3^{gr},951. L'expérience, répétée avec les mêmes quantités, donna un culot pesant 4^{gr},145. En prenant la moyenne des poids du cuivre obtenu dans les deux essais, la quantité de métal réduit est un peu supérieure à 39 pour 100 du cuivre total.

Berthier constate que quand un mélange de sous-sulfure de cuivre et de carbonate de soude, dans la proportion de $Cu^2S : 3NaO,CO^2$, est exposé à une haute température dans un creuset brasqué, la réduction du cuivre est presque complète. Suivant le même auteur, l'élévation de la température favorise singulièrement la réaction.

D'après Berthier, le sous-sulfure de cuivre est réduit en partie quand on le chauffe avec de la potasse perlasse, parce qu'elle contient toujours un peu de potasse caustique; avec six parties de perlasse et une partie de sous-sulfure on obtient 0,4 de cuivre, et on n'en obtient pas davantage avec une plus forte proportion de flux.

Sous-sulfure de cuivre chauffé avec de la baryte ou de la chaux. — La baryte et la chaux caustique décomposent en partie le sous-sulfure de cuivre comme les alcalis, du moins en présence du charbon; mais le cuivre séparé reste disséminé en grenailles dans le sulfure double de cuivre et de barium ou de calcium qui est formé; il ne fond pas complétement, même à une haute température, à

cause de son mélange avec une certaine quantité de baryte ou de chaux (Berthier).

Sous-sulfure de cuivre chauffé avec du cyanure de potassium. — Ces expériences ont été faites par M. R. Smith. Les mélanges ont été chauffés dans des creusets de Cornouailles couverts. Le sous-sulfure se réduit en partie.

	1 grammes	2 grammes	3 grammes	4 grammes	5 grammes
Sous-sulfure de cuivre	6, 477	6, 477	6, 477	3, 238	3, 238
Cyanure de potassium	25, 909	51, 818	64, 778	35, 625	19, 432
Charbon de bois	1, 295	2, 590	3, 238	3, 238	»
Cuivre réduit	2, 979	2, 785	2, 655	1, 490	1, 295
Id. en répétant l'expérience	»	»	»	1. 360	1, 360

OBSERVATIONS. — 1. Le cuivre était très-fin et pur; — 2 et 3. La scorie était noire; — 4. Le mélange était recouvert de sel commun; — 5. On s'est servi de creusets en plombagine.

Cuivre et oxydule. — Le cuivre à l'état de fusion a la propriété de dissoudre l'oxydule de cuivre en quantité considérable. Quand il contient cet oxyde au maximum, il est appelé *dry copper* (cuivre sec) par les fondeurs anglais, ou *ueber-gaar* par les fondeurs allemands. Le cuivre sec se distingue par les caractères suivants : Il est fragile à froid ou à chaud, de sorte qu'un lingot ordinaire peut aisément se briser en deux; la cassure est inégale, à grains fins et sans aucune apparence de fibre; elle présente çà et là quelques pellicules d'oxydule et des cavités sphériques; elle est terne et d'une couleur rouge pourprée, relativement foncée. Quand on le coule dans un moule étroit en cuivre, de forme ordinaire, la surface supérieure du lingot est marquée par une dépression ou sillon longitudinal qui s'étend presque d'une extrémité à l'autre, suivant une ligne médiane. Le cuivre, qui contient beaucoup

moins que le maximum d'oxydule, est plus ou moins sec, le degré de sécheresse ou d'aigreur étant proportionné à la quantité d'oxyde présent.

M. Dick a examiné, dans le but de déterminer la proportion d'oxyde qu'il contenait, un lingot de cuivre aigre, c'est-à-dire à l'état *le plus sec*, qui lui avait été procuré, grâce à la bienveillance de M. Vivian, par les usines de Hafod.

1. — Une portion de ce lingot fut laminée aussi mince que possible, et le métal laminé fut découpé en petits morceaux, dont 8gr,550 furent exposés à un courant d'hydrogène sec dans un tube à combustion, chauffé au rouge et communiquant avec un tube pesé contenant du chlorure de calcium ; on avait fait passer préalablement le gaz à travers le tube pour en chasser complétement l'air atmosphérique. Quand la température eut été portée au rouge, le gaz qui se dégageait avait une odeur très-marquée d'hydrogène sulfuré et noircissait instantanément du papier imprégné d'un sel de plomb. Ce résultat est remarquable, car il montre que le cuivre saturé d'oxydule peut encore conserver une quantité très notable de soufre. Pendant le cours de l'expérience, un léger sublimé métallique apparut dans la partie la plus froide du tube qui, cependant, était beaucoup trop chaude pour la condensation de l'arsenic ; on reconnut qu'il contenait du plomb, mais la quantité était trop faible pour permettre un examen concluant. Le tube à chlorure de calcium augmenta en poids de 0gr,125, ce qui équivaut à 10,21 pour 100 d'oxydule. Dans une seconde expérience, sur une autre portion du même cuivre sec, l'augmentation atteignit 0gr,118, ce qui correspond à 9,34 pour 100 d'oxydule. On constata de nouveau, au début de l'expérience, un dégagement d'hydrogène sulfuré. Des précautions furent prises pour que l'hydrogène employé ne contînt ni eau ni soufre. On ne peut guère s'attendre à ce que cette méthode donne des résultats uniformes et exacts, à moins que le cuivre ne soit à un état de division beaucoup plus grand que celui sur lequel on avait opéré.

2. — On a cherché à évaluer la quantité d'oxygène contenue

dans l'oxydule, d'après la perte occasionnée par la fusion du cuivre dans l'hydrogène. L'appareil employé dans ce but était un petit creuset d'argile de Stourbridge, muni d'un couvercle perforé. On le remplit d'hydrogène, au moyen d'un petit tube en porcelaine passant par le trou du couvercle, et on le chauffa avec du charbon de bois jusqu'au point de fusion du cuivre. Une forte effervescence s'étant manifestée, il ne fut pas possible de rassembler tous les globules de cuivre projetés, qui adhéraient à la surface interne du couvercle et aux parois du creuset; de sorte qu'on ne put constater la perte de poids due à la réduction par l'hydrogène. L'effervescence se produisait même en chauffant très-lentement le creuset.

3. — Un poids déterminé de cuivre sec fut dissous dans l'acide azotique, et on fit bouillir la solution, après l'avoir saturée de potasse caustique. Le précipité fut recueilli sur un filtre, lavé, inciméré et pesé; il fut ensuite soumis à l'évaporation avec de l'acide azotique et tenu au rouge, jusqu'à ce que son poids devînt constant. D'après l'oxyde de cuivre ainsi obtenu, on calcula, en supposant qu'il eût été pur, la proportion de métal qu'il aurait dû contenir, et on compta comme oxygène la différence entre le poids trouvé et celui du cuivre primitif. Comme le cuivre du commerce est toujours mélangé avec certains métaux et probablement aussi avec d'autres matières, cette méthode ne peut pas donner des résultats d'une exactitude absolue; cependant, comme la proportion de ces matières étrangères est relativement très-faible, l'erreur ne doit pas être considérable. Dans une expérience, 0^{gr},695 de cuivre sec donnèrent 0^{gr},854 de protoxyde, ce qui est équivalent à 98,09 pour 100 de cuivre. Dans une autre, 0^{gr},594 donnèrent 0^{gr},794 de protoxyde, ce qui équivaut à 98,01 pour 100 de cuivre. La différence comptée comme oxygène correspond, dans la première expérience, à 17,04 pour 100 d'oxydule, et dans la seconde, à 17,74 pour 100.

Karsten a trouvé que le cuivre qui était fabriqué à dessein *très-sec*, et qu'on ne pouvait forger à aucune température sans le mettre

en miettes, contenait 13,47 pour 100 d'oxydule et avait une densité de 8,0552 seulement, tandis qu'il avait auparavant, à l'état de plus grande malléabilité, une densité de 8,7574.

Suivant Karsten, la présence de l'oxydule dans le cuivre tend à diminuer la ténacité du métal, moins à une température élevée qu'à la température ordinaire ; quand du cuivre *pur* contient 1,1 pour 100 d'oxydule, il n'est plus assez malléable pour qu'on puisse le travailler aux températures ordinaires, sans qu'il se divise en lamelles et qu'il se gerce sur les bords. Quand la proportion d'oxydule s'élève à 1,5 pour 100, le décroissement de ténacité est très-sensible à une haute température, et le cuivre est *cassant à froid comme à chaud.*

Quand le cuivre affiné est à son plus haut degré de malléabilité, n'importe à quelle température, les fondeurs anglais le désignent, en langage technique, par l'expression de : « *at tough pitch* » et les Allemands par celle de « *hammer gaar.* » Dans cet état, on le coule habituellement en plaques plates rectangulaires, appelées *tough cake*, forme très-favorable pour le laminage ou le martelage. Il n'y a pas de cuivre dans le commerce qui soit pur ; dans la préparation du *tough cake*, une quantité notable de plomb est toujours à dessein mêlée au cuivre, avant de le couler dans les lingotières. On dira plus tard le motif de cette addition. Quand on coule dans des lingotières étroites et ouvertes, du cuivre raffiné (*at tough pitch*), la face supérieure du lingot est plate et ne présente pas de sillon. Si l'on brise ce lingot à froid, la cassure unie, à grains serrés, sans fibres ni soufflures, présente, surtout vers le centre, de nombreux grains d'un éclat métallique très-vif ; sa couleur n'est ni rouge-pourpre, ni orange, mais celle de la chair rouge de saumon. Il est très-intéressant d'observer les changements successifs que le cuivre subit dans ses caractères intérieurs par la réduction graduelle, bien qu'incomplète de l'oxydule, en passant du cuivre *sec* au *tough pitch.* Tandis que la réduction avancé, la cassure du lingot devient de plus en plus unie et acquiert une couleur rouge plus pâle et plus pure, tandis que le sillon de la surface supé-

rieure devient de moins en moins net, jusqu'à disparition complète. Quand on sort du fourneau une vingtaine de grammes de cuivre affiné (*tough pitch*) et qu'on le brise après refroidissement, sa cassure est d'un rouge pâle et à fibres très-déliées, avec un éclat soyeux caractéristique. La cassure s'obtient convenablement par une entaille au ciseau; on assujettit dans l'étau un côté de l'entaille, et avec des pinces, on plie l'autre côté sur lui-même, jusqu'à ce qu'il se rompe. La ténacité du cuivre s'apprécie d'après le nombre de fois qu'il faut le plier avant de pouvoir le casser.

Un lingot de cuivre (*tough pitch*) coulé aux usines d'Hafod, en notre présence, a été examiné dans notre laboratoire par M. Dick comparativement avec d'autres échantillons de cuivre de commerce; voici les résultats de ses expériences :

1° — Il fit chauffer au rouge un peu de métal, dans un courant d'hydrogène sec, et il se forma de l'eau. Il répéta divers essais de la même manière, en vue de déterminer ainsi que pour le cuivre sec la proportion d'oxydule, mais les résultats ne s'accordèrent pas; la proportion la plus forte d'oxydule atteignait 2,95 pour 100. Au début de chaque expérience, il y avait des traces de dégagement d'hydrogène sulfuré et en analysant le métal on y découvrait du soufre. Il se forma, de même que dans les expériences sur le cuivre sec dont il a été parlé, un léger sublimé métallique renfermant du plomb. Du fil de cuivre (*tough pitch*) qui avait été ainsi exposé à l'action de l'hydrogène sec, à une chaleur rouge, devint *extrêmement fragile*, tellement qu'on ne pouvait le plier une seule fois sans le casser; il avait de plus perdu tout éclat extérieur. On ne put lui rendre sa malléabilité en le recuisant au rouge dans un courant de vapeur d'eau, qui n'exerce aucune action oxydante ni réductrice. On constata le même défaut d'élasticité en substituant à l'hydrogène, du gaz oxyde de carbone ou du gaz d'éclairage. Cette friabilité semble due à la porosité occasionnée par la réduction de l'oxydule disséminé dans le cuivre, et doit être distinguée de la friabilité que le cuivre acquiert quand on le fait fondre dans un de ces gaz réduc-

teurs. Si du cuivre affiné (*tough pitch*), est laminé en feuilles minces — ce qui peut se faire, quoique le métal se crique quelque peu sur les bords, — et qu'on le chauffe ensuite au rouge dans l'un de ces gaz, il ne devient nullement cassant. Du cuivre malléable déposé par la pile, et qui ne contient sûrement pas d'oxydule, n'acquiert pas la moindre friabilité par l'action de ces gaz, à la chaleur rouge. Ces résultats ont une grande portée pratique et méritent une attention particulière.

2°. — On a essayé de déduire de la perte occasionnée par la fusion dans l'hydrogène, la quantité d'oxydule contenue dans le cuivre tréfilé du commerce, qui se fait toujours avec du métal très-doux. Une effervescence se produisit et, quoique moindre que dans toutes les premières expériences de même nature, elle suffit pour rendre le dosage inexact.

3°. — On fit fondre sous du charbon épuré, comme dans toutes les expériences précédentes, un poids connu de fil de cuivre, en vue de déduire la quantité d'oxydule de la perte occasionnée par sa réduction. En conduisant le feu avec beaucoup de soin, le même genre d'effervescence se produisit, de sorte qu'après chaque essai, il fallait laver par décantation la brasque du creuset, pour séparer et recueillir les globules de cuivre qui y avaient été projetés. On démontrera plus tard qu'en fondant le cuivre sous le charbon de bois, il ne fixe qu'une très-petite quantité de carbone, s'il en fixe.

Deux échantillons différents de fils de cuivre, A et B, furent soumis à l'expérience. A était plus épais que B.

A. — 141^{gr},217 ; perte 0^{gr},049 par la fusion sous le charbon de bois. Cette perte, comptée comme oxygène en combinaison avec le cuivre, équivaut à 3,10 pour 100 d'oxydule.

B. — 141^{gr},310 ; perte de 1^{gr},041 par le même traitement, ce qui correspond à 3,7 pour 100 d'oxydule.

A contenait 0,17 pour 100 de plomb, mais on n'y découvrit pas de traces d'antimoine : sa densité était 8,853. — B contenait

0,29 pour 100 de plomb et 0,31 d'antimoine; sa densité était 8,733. Dans un échantillon de feuille de cuivre du commerce, on trouva 0,27 pour 100 de plomb, mais pas d'antimoine. Aucune de ces variétés de cuivre, après fusion sous le charbon, ne pouvait être forgée au *rouge sombre* sans se gercer sur les bords, et cependant *à froid*, le marteau ne produisait pas la moindre criqure. Les morceaux pris pour juger la malléabilité, pesaient de 10 à 12 grammes chacun. Des morceaux semblables détachés d'un lingot raffiné (*tough pitch*), coulé aux usines d'Hafod, ne purent, après fusion sous le charbon, être forgés à froid sans se gercer sur les bords; on n'a pas dosé le plomb dans ce cuivre. La monnaie de billon russe, si estimée à cause de sa pureté, contient de l'oxygène, et cependant, après fusion sous le charbon, on ne peut la marteler, même au rouge, sans de fortes criqures; ce qui semble indiquer un degré considérable de pureté, quoique inférieur à celui du cuivre galvanique employé dans ces expériences.

Plusieurs essais ont été tentés pour refondre le cuivre raffiné (*tough pitch*) dans les creusets, sans faire varier la quantité d'oxydule qu'il contient. Du fil de cuivre du commerce fut plongé sous du sel commun liquéfié et fondu, mais le métal ne put être martelé au rouge sombre sans se criquer, et cependant le cuivre de la pile, après avoir subi le même traitement, pouvait être forgé à froid ou au rouge sombre sans la moindre gerçure. On obtint des résultats semblables en substituant le chlorure de calcium au sel commun; le cuivre fondu avec ces sels, subit une perte de poids notable. Ainsi, dans une première expérience, le fil B perdit, sous du sel commun, 2,44 pour 100 de son poids; dans une seconde, 2,05 pour 100, et dans une troisième, à une température juste suffisante pour fondre le cuivre, 1,35 pour 100. La perte en poids était beaucoup plus grande avec le chlorure de calcium, et dans un cas, elle ne s'élevait pas à moins de 7,17 pour 100. On n'a pas fait d'essais semblables avec le cuivre de la pile. Quand on reprend par l'eau le sel commun dans lequel le métal a été fondu, il reste une matière insoluble qui renferme du cuivre et du chlore. Ce résidu

mérite d'être étudié ; ce pourrait bien être un composé d'oxydule et de bichlorure de cuivre.

Quand on laisse pendant un temps suffisant du cuivre raffiné (*tough pitch*) en fusion, sous le charbon, et qu'on le verse dans une lingotière étroite découverte, la face supérieure du lingot refroidi présente une saillie distincte suivant la ligne médiane ; cette saillie atteint quelquefois une hauteur notable. Pendant la solidification, des globules de cuivre (*Streu* ou *Sprütz-kupfer* des Allemands) peuvent se projeter avec force le long de la ligne suivant laquelle la saillie se formera. La cassure est plus inégale que celle du cuivre affiné (*tough pitch*) et paraît fibreuse dans toute la masse ; elle présente souvent de petites cavités irrégulières, tubulaires, qui se dirigent des côtés et du fond du lingot vers la ligne médiane de la face supérieure et qui paraissent avoir servi au dégagement du gaz; sa couleur est d'un rouge plus pâle que celle de la cassure du cuivre raffiné, et se rapproche beaucoup de l'orange. L'aspect de la surface du lingot donne lieu de supposer qu'après que la face supérieure a été jusqu'à un certain point solidifiée, le cuivre de l'intérieur, encore liquide, mais plus ou moins visqueux, s'est comprimé contre la face supérieure suivant la ligne de moindre résistance. Dans cet état, le cuivre est appelé par les fondeurs anglais, *overpoled ;* on expliquera plus tard pourquoi : c'est la qualité que les Allemands appellent *Zu Junges Kupfer*. La cause ou les causes de cette altération remarquable, dans les caractères extérieurs, seront bientôt examinées.

Cuivre et carbone. — Selon Karsten, du cuivre pur mis dans du noir de fumée et exposé d'abord à une forte chaleur rouge pendant plusieurs heures, puis, au degré de fusion du cuivre, peut se combiner avec 0,2 pour 100 de carbone, mais pas davantage. Le cuivre qui contient cette proportion maximum de carbone se distingue par sa couleur d'un rouge jaunâtre pâle et d'un éclat métallique très-vif ; au rouge sombre, il s'égrène sous le marteau. Lorsque la proportion de carbone n'excède pas 0,05 pour 100, le

cuivre ne peut être forgé ni laminé à une haute température, sans s'exfolier et se gercer sur les bords. La présence du carbone, au contraire, influe à peine sur la ténacité du cuivre aux températures ordinaires. La rigidité et la fragilité que le cuivre contenant du carbone, acquiert sous le marteau ne peuvent disparaitre par le recuit à une basse température, et, par cette raison, ce cuivre ne vaut rien pour le plaqué fin, c'est-à-dire pour l'ancie nmode de doublage du cuivre avec de l'or et de l'argent. Tels sont les caractères que Karsten attribue au cuivre renfermant du charbon.

Comme ce point est très-important dans la métallurgie du cuivre, il faut examiner avec soin les preuves à l'appui de l'existence d'une combinaison de cuivre et de carbone. Karsten remarque avec raison qu'il est très-difficile de déterminer exactement la quantité maximum de carbone que peut absorber le cuivre. Il a adopté la méthode suivante d'analyse : le cuivre séjourne dans une dissolution aqueuse d'azotate d'argent métallique précipité, tandis que le cuivre est complétement dissous à l'état d'azotate. Un bouton de cuivre pesant de 8 à 10 grammes, a été complétement converti en azotate de cuivre, après avoir séjourné pendant six ou huit jours dans une pareille dissolution. L'argent précipité est dissous par l'acide azotique étendu ; la quantité du résidu de carbone insoluble est si petite qu'elle ne devient visible qu'en étendant considérablement la solution d'azotate d'argent et en la chauffant légèrement. Karsten à prévu l'objection évidente qu'on pouvait faire contre son procédé, à savoir : que l'acide azotique pris pour dissoudre le précipité d'argent agit probablement plus ou moins sur le carbone, surtout à cet état de fine division. De plus, Karsten ne démontre pas du tout que le résidu coloré en noir, observé après l'attaque de l'argent par l'acide azotique, soit du carbone, en totalité ou en partie.

On sait depuis longtemps que si le *cuivre du commerce* fondu, même le plus pur, est laissé en contact avec une matière charbonneuse, de façon à employer complétement l'action de l'oxygène de

l'atmosphère, il acquiert les propriétés que Karsten attribue au cuivre renfermant du carbone.

Il y a quelques années, nous avons soumis au traitement suivant un échantillon de cuivre de la meilleure marque et préparé avec un soin particulier par MM. Newton, Keates et C[e]; cet échantillon fut pulvérisé dans un mortier, tandis qu'il était encore chaud. Le plus fin, passé au tamis, fut mélangé avec une quantité considérable de charbon de bois en poudre et chauffé pendant plusieurs heures, dans un creuset couvert, à la température du cuivre fondu environ. Après refroidissement, le creuset fut découvert; le cuivre était en petites grenailles, disséminées dans le charbon. On enleva avec un soufflet, le charbon, et le résidu de cuivre fut refondu dans un creuset, sous du poussier de charbon ; un ouvrier expérimenté de Birmingham le coula en un lingot plat dans une lingotière en fer fermée, qu'on avait enduite d'huile et de charbon et chauffée légèrement. Ce lingot fut laminé avec soin chez M. Clifford, sans que les bords fussent gercés, et un morceau de métal laminé fut étiré en fils; cependant on avait essayé plusieurs fois, mais en vain, de laminer des lingots de la même variété de cuivre sans les avoir préalablement chauffés avec du poussier de charbon. Bien que le cuivre se laminât, on ne pouvait pas le forger au rouge sans qu'il tombât en miettes.

Le métal fut fondu sous le charbon à différentes températures et même en exposant la surface à l'air; toutefois, dans aucun cas, on ne put le laminer sans criques sur les bords, bien qu'on apportât le plus grand soin à cette opération. Un morceau de la feuille provenant du cuivre chauffé avec du charbon, fut placé sur une lame de platine et plongé horizontalement dans une solution de sulfate de cuivre; dans la même solution, à quelque distance au-dessus et parallèlement à la lame, était fixée une plaque de cuivre reliée avec le pôle négatif d'une batterie, tandis que la lame de platine communiquait avec le pôle positif. On abandonna le tout dans cet état jusqu'à ce que le courant voltaïque eût transporté sur la plaque de cuivre supérieure tout ce qu'il pouvait détacher de la feuille du

cuivre, placée sur la bande de platine. Une très-petite quantité de matière foncée s'était déposée sur le platine; tout le charbon qui existait dans le cuivre aurait dû s'y trouver; mais on ne parvint pas à constater la présence du carbone qui, en tous cas, ne pouvait former qu'une très-petite partie du résidu.

Quelques années plus tard, M. Dick fit de nouvelles recherches sur ces divers sujets se rapportant à la métallurgie du cuivre, et le métal dans lequel on avait précédemment cherché le carbone fut soumis de nouveau à un examen très-attentif. Il trouva qu'il contenait une quantité sensible de silicium et une petite quantité de phosphore et de fer. On démontrera que, lorsque le cuivre est soumis à une haute température continue, au contact du carbone mélangé de silice et de phosphate de chaux, il fixe du silicium et du phosphore; plus tard, il sera encore démontré que, si le cuivre « *Best selected* » contient seulement une proportion très-minime de matières étrangères, parmi lesquelles on peut citer le silicium et le phosphore, on peut le refondre dans un creuset et le couler en lingots susceptibles d'être laminés, sans qu'il se crique sur les bords. On peut conclure de là que le silicium et le phosphore, dans le cuivre mentionné, provenaient, du moins en grande partie, des cendres du charbon avec lequel il avait été chauffé et que ces éléments étaient en proportion suffisante pour affecter, à un degré marqué, ses propriétés essentielles.

Dans les essais qui suivent, M. Dick a employé du cuivre déposé par la pile avec du sulfate de cuivre, obtenu dans les usines de MM. Elkington et C[ie], à Birmingham; bien qu'il ne fût pas absolument pur, il ne contenait ni plomb, ni les matières qui se rencontrent d'ordinaire dans le cuivre du commerce. La poudre de charbon avait été mise à digérer dans de l'acide chlorhydrique, et ensuite bien lavée dans l'eau.

1. — Le cuivre de la pile, fondu en petits morceaux avec du charbon de bois, pouvait s'étirer au marteau sans se criquer à froid ni à chaud.

2. — Quelques morceaux un peu plus gros furent chauffés dans de la poudre de charbon pendant environ une demi-heure, à une température voisine de la chaleur blanche. Le contenu du creuset fut brassé avec une tige en bois pour réunir le métal au fond ; il fut ensuite coulé dans une lingotière.

3. — On prit plusieurs morceaux de cuivre galvanique qui furent placés dans un creuset brasqué complétement rempli de poussier de charbon ; puis on le couvrit et on le soumit, pendant une heure environ, à une température voisine de la chaleur blanche : on laissa refroidir lentement le creuset dans le fourneau. Le cuivre ainsi traité, fut refondu dans les mêmes conditions et envoyé à Birmingham, avec celui provenant de l'expérience n° 2, pour y être laminé et étiré, avec recommandation de le traiter exactement comme du cuivre ordinaire. On ne fit rien savoir au lamineur du traitement que le cuivre avait subi ; les deux lingots furent laminés en feuilles minces et étirés en fils passablement fins. Bien qu'il se moulât mal, le métal était propre à n'importe quel travail.

4. — On fit bouillir un morceau de la feuille de l'expérience n° 3, dans une dissolution de potasse caustique, pour le purger de l'huile qui pouvait y adhérer ; il fut ensuite lavé et séché et il pesait alors 14^{gr}, 32. On le mit dans une capsule de platine, plongée dans une dissolution de sulfate de cuivre. La capsule fut reliée avec le pôle positif d'une batterie voltaïque, et l'on fixa dans la solution au-dessus de la capsule, une plaque de cuivre communiquant avec le pôle négatif. Le tout fut préservé de la poussière et abandonné jusqu'à ce que le résidu de cuivre contenu dans le bassin fût très réduit. Il renfermait encore un peu de cuivre métallique que l'on fit dissoudre dans une dissolution de sesquichlorure de fer, mélangée avec un peu d'acide chlorhydrique. Le résidu insoluble, lavé par décantation et séché, pesait 0^{gr}, 0052 ; sa couleur était d'un gris très-foncé, presque noir. En en chauffant une partie sur une lame de platine, elle exhalait une odeur légère, mais particulière, puis elle devenait pendant un instant incandescente et abandonnaáit une petite quantité de matière fixe. Une autre portion pesant 0^{gr}, 0008 fut introduite

sur une très-petite lame de platine dans un tube en verre, dont une extrémité plongeait dans de l'eau de baryte, à l'abri de l'air, tandis que l'autre communiquait avec un appareil qui donnait un très-faible courant d'air, complétement dégagé d'acide carbonique. On fit passer ce courant d'air sur le platine, sans qu'il se produisît aucun trouble dans l'eau de baryte. On chauffa alors, au moyen d'une lampe à esprit de vin, la partie du tube renfermant la lame de platine, et un dépôt très-léger de la couleur du soufre apparut dans la partie froide du tube ; mais quand le platine fut rouge, chaque bulle d'air, en traversant l'eau de baryte, formait un précipité blanc qui se dissolvait avec effervescence, par l'addition d'un excès d'acide chlorhydrique. Le résidu recueilli sur la lame de platine pesait 0^{gr},0002; il avait une légère couleur rougeâtre et se dissolvait presqu'entièrement dans l'acide chlorhydrique ; la portion insoluble consistait probablement en une quantité minime de silice provenant du silicium que le cuivre pouvait avoir enlevé au charbon. La dissolution renfermait une trace de fer, mais ne bleuissait pas par l'ammoniaque ; la quantité était trop faible pour permettre de pousser plus loin les expériences.

Le point discutable dans cette démonstration, de la présence du carbone, c'est que dans l'eau de baryte le précipité peut être du sulfite et non du carbonate de baryte ; le soufre qui s'est dégagé et condensé au commencement de l'expérience est un indice évident qu'il a pu se former de l'acide sulfureux. On reconnut, après en avoir fait essai, que le cuivre employé dans l'expérience précédente contenait 0,05 pour 100 de soufre (1) ; on ne serait donc pas autorisé à conclure que ce cuivre contenait du carbone. Il est peu probable que le soufre vînt des gaz du fourneau ou du charbon qui avait été purifié par un lavage à l'acide chlorhydrique et à l'eau ; mais il n'est pas improbable que le cuivre galvanique ait

(1) D'autres échantillons peuvent en contenir plus ou moins, et même point du tout. La présence de ce corps ne fut soupçonnée malheureusement que vers la fin de ces recherches. Le soufre contenu dans ce cuivre fut dosé plus tard avec le plus grand soin par M. Tookey, qui n'en trouva que 0,00259 (= Cu^2S 0,01279) dans 100 parties de métal.

pu retenir dans ses pores un peu de la dissolution de sulfate de cuivre dont il provenait. Du sulfate ainsi emprisonné serait réduit au contact du cuivre, à une haute température, en sous-sulfure.

5. — On fit traverser l'ouverture de la lingotière par une flamme abondante de gaz d'éclairage, et on versa à travers le gaz enflammé 21gr,815 de cuivre galvanique, fondu sous le charbon. Le métal, qui se contracta sensiblement en se refroidissant, fut laminé *sans recuit* et se criqua un peu sur les bords. Pour le débarrasser de l'huile adhérente, on le fit bouillir dans une dissolution de potasse caustique et on le lava ; on le soumit alors, pendant quelques instants, à l'action de l'acide azotique étendu, puis il fut lavé, mis à digérer dans l'ammoniaque, lavé de nouveau dans l'ammoniaque étendu, et enfin dans de l'eau chaude distillée. A cet état, on le mit dans un flacon bouché, rempli d'une dissolution filtrée de sesquichlorure de fer qui contenait de l'acide chlorhydrique libre et du chlorure de sodium. On fit digérer le flacon dans un bain-marie pendant plusieurs jours, et on le laissa reposer pendant une nuit. La liqueur claire qui surnageait fut enlevée, à l'aide d'un siphon, jusqu'à 0m,006 du fond. Il restait une matière noire qui fut bien lavée et pesée après dessiccation; le poids était de 0gr,01. Une portion minime de ce dépôt fut chauffée avec soin sur une lame de platine, où il brilla un instant, et laissa un résidu noir qui fondit à une plus haute température. Tout le reste fut mélangé avec un léger excès de litharge fondue préalablement à l'air libre, et mis dans un très-petit tube étiré en pointe, fermé à une extrémité et relié par l'autre à un petit tube pesé, contenant quelques grammes de potasse fondue. On fit chauffer alors le premier tube, où il s'opéra de suite une réduction partielle, avec séparation de globules distincts, de plomb doux. La pointe du tube fut brisée et avancée un peu à l'intérieur du tube à potasse, tout à fait comme dans une analyse organique ordinaire; le tube à potasse augmenta en poids de 0gr,020. Il faut se rappeler que la litharge se réduit quand on la chauffe avec le sous-sulfure de cuivre.

6. — Environ 43gr,527 de copeaux de cuivre galvanique, fon-

dus sous le charbon, furent mélangés avec du chromate de plomb récemment calciné, dans un tube à combustion, relié avec un appareil à potasse de Liebig ; aucune bulle de gaz ne traversa la solution de potasse. A la fin de l'opération, on appela un peu d'air dans le tube à combustion, et l'appareil à potasse augmenta en poids de $0^{gr},0074$. En supposant que cette augmentation de poids soit due à l'acide carbonique et que tout le carbone qu'on croyait exister dans le cuivre ait été transformé en acide carbonique, elle correspondrait à $0^{gr},002$ de carbone dans $43^{gr},527$ de cuivre, ou seulement à 0,0046 pour 100.

Les données précédentes, il faut le reconnaître, n'établissent pas positivement que le cuivre fondu sous le charbon, ou chauffé à son contact à une haute température, se combine avec celui-ci, bien qu'elles semblent indiquer la probabilité dans ces conditions, que le cuivre puisse en fixer une petite quantité. On peut cependant regarder comme assez certain que, si le cuivre peut fixer du charbon, c'est en proportion très-minime. Il y a d'ailleurs un point essentiel pour la pratique, qui est prouvé par l'expérience précédente, savoir : que *le cuivre relativement pur n'est pas rendu cassant quand il est chauffé ou fondu au contact du charbon relativement pur*. Cette conclusion sera confirmée plus tard par les résultats d'autres expériences qui restent à décrire. Malheureusement ces recherches n'ont pu être reprises ni poussées plus loin.

Cuivre suraffiné. — Nous désignons ainsi cette variété de cuivre du commerce que les Anglais appellent cuivre *overpoled*. Il résulte de l'action du charbon ou d'autres matières charbonneuses sur le cuivre fondu contenant de l'oxydule ; il est donc nécessaire de rechercher si le changement remarquable que le métal subit pendant l'affinage est dû simplement à la réduction totale de l'oxydule dont il était d'abord imprégné, ou, comme on le suppose communément, à la combinaison du carbone avec le cuivre, après réduction totale de l'oxydule, ou enfin s'il ne peut résulter de ces deux causes réunies.

Une des propriétés les plus caractéristiques du cuivre suraffiné, *overpoled*, est sa fragilité ; or, le cuivre relativement pur, comme le cuivre galvanique employé dans les expériences précédentes, peut, après avoir été fondu sous le charbon, être martelé à chaud ou à froid, sans se criquer ; il est également malléable après avoir été fondu et refroidi dans l'hydrogène ; le cuivre ainsi traité peut être laminé en feuilles très-minces. Il y a donc une grande différence entre le cuivre suraffiné, *overpoled*, et le cuivre pur fondu avec et au contact du charbon. Les deux espèces de cuivre peuvent être complétement exemptes d'oxydule ; toutes les deux peuvent également être soumises en fusion à l'action du charbon, et cependant l'une sera excessivement cassante, et l'autre, malléable à toutes les températures. De ces données, il faut conclure inévitablement que l'aigreur du cuivre suraffiné dépend de la présence de quelque matière étrangère. Elle ne peut être due à la présence du carbone, car le cuivre pur est maintenu en fusion sous du charbon pur, aussi longtemps que l'on veut, sans pour cela devenir cassant. Maintenant, le cuivre du commerce n'est jamais parfaitement exempt de certains autres métaux : parmi ceux qui s'y rencontrent très-souvent, on peut citer le plomb et l'antimoine. Bien qu'il ne puisse exister dans le cuivre qu'une proportion minime de ces métaux, elle suffit peut-être pour déterminer l'aigreur du cuivre *overpoled*. D'ailleurs, le cuivre du commerce (*tough pitch*), qui doit également contenir ces métaux, est malléable aussi bien à chaud qu'à froid. Toutefois, dans le *tough pitch*, il y a toujours en présence une certaine proportion d'oxydule qu'on ne peut enlever sans déterminer l'aigreur. L'existence, dans le cuivre de commerce, d'une certaine proportion d'oxydule, semblerait donc essentielle à sa malléabilité. C'est précisément la conclusion à laquelle Karsten était d'abord arrivé. Il assure que, tandis que l'oxydule, même en petite proportion, diminue la malléabilité du cuivre *pur*, aussi bien à chaud qu'à froid, la présence d'une certaine quantité est essentielle au cuivre *impur*, pour que sa fragilité, à de hautes températures, soit autant que possible contrebalancée. Il remarque, en

outre, que toute matière étrangère dans le cuivre a pour effet de diminuer sa malléabilité, plutôt à de *hautes*, qu'à de *basses* températures; en d'autres termes, de le rendre plus *cassant à chaud* qu'*à froid*, et que l'oxydule diminue la propriété rouveraine du cuivre impur, tant qu'il ne dépasse pas de 1 3/4 à 2 pour 100 (1).

Nous avons vu précédemment que le *tough pitch*, à l'état de fils ou de feuilles, devient excessivement cassant si on l'expose à une chaleur rouge bien inférieure au point de fusion du cuivre, à l'action de l'hydrogène ou de l'oxyde de carbone; et, comme il n'y a pas de raison de supposer que ces gaz agissent autrement qu'en réduisant l'oxydule du cuivre, on peut en conclure que l'oxygène de l'oxydule ne peut être enlevé même au cuivre *tough pitch* solide, sans détruire sa malléabilité.

En admettant que la conclusion précédente soit exacte, il semble probable que la proportion nécessaire pour amener le *tough pitch* au degré maximum de malléabilité doit varier, jusqu'à un certain point, avec la nature des métaux étrangers ou des autres matières que renferme le cuivre du commerce; mais ce point ne peut se déterminer que par des expériences très-minutieuses. Il est à peine nécessaire de faire remarquer que, dans le passage du cuivre de l'état de *tough pitch* à celui d'*overpoled*, la proportion d'oxydule diminue graduellement jusqu'à ce qu'il n'en reste plus de traces; de sorte que le cuivre trop affiné, mais pas au maximum, peut encore contenir une quantité notable d'oxydule.

On n'a pas jusqu'à présent de connaissance positive du mode d'action de l'oxydule. C'est aux expériences futures à décider si son action est simplement mécanique, ou si les métaux étrangers présents dans le cuivre de commerce y sont, dans tous les cas et à un certain degré, à l'état d'oxyde en combinaison avec l'oxydule. Il importe de rappeler ici que, bien qu'on ait affirmé que la proportion d'oxydule dans le *tough pitch* corresponde à l'oxygène trouvé par l'expérience, quand il y a d'autres métaux en présence, il ne

(1) *Syst. der Metall.*, t. V, p. 248.

s'en suit pas que la totalité de cet oxygène soit combinée avec le cuivre, à l'exclusion de ceux-ci. En effet, on trouve quelquefois dans le cuivre *sec* fondu, provenant de minerais nickelifères antimonieux, un composé oxydé de cuivre, de nickel et d'antimoine, appelé *cuivre mica* et ayant la formule 12 (Cu, Ni) O + SbO^3 (1). On peut voir, dans cette formule, que le cuivre existe à l'état de protoxyde et non de sous-oxyde.

Il a été établi que, dans les conditions ordinaires, en coulant du cuivre affiné dans une lingotière ouverte, la surface du liquide remonte et que, si le lingot est étroit, il est soulevé de façon à former une saillie longitudinale qui est quelquefois très-nette, et n'a pas moins de $0^m,006$ de hauteur. Examinons maintenant la cause de ce phénomène.

1. — Si l'on fait fondre dans un creuset, sous du charbon, du cuivre galvanique pur, comme celui employé dans les expériences précédentes et qu'on le laisse refroidir, non-seulement il n'y a pas d'*élévation*, mais au contraire il s'opère une dépression considérable au centre de la face supérieure du culot. Dans un échantillon préparé de cette façon par M. Dick, on remarque une cavité de dimensions considérables au centre de la face supérieure, et des cristaux de cuivre ramifiés, qu'on appelle fougères, comme ceux de certains échantillons de métal natif ou dans les gâteaux d'antimoine de commerce. La dépression à la surface et des indices de cristallisation ont été observés dans de nombreux essais. Il est évident, par conséquent, qu'un retrait considérable s'opère dans le centre de la masse, pendant la solidification du métal qui acquiert une stucture cristalline très-marquée. Un autre point important, c'est que la cassure du cuivre galvanique, fondu sous le charbon, et qu'on a laissé se solidifier dans le creuset, ne présente jamais aucunes traces de structure vésiculaire.

2. — En faisant fondre, sous le charbon, le même cuivre galvanique et en le coulant dans un moule, sans prendre aucune précau-

(1) Rammelsberg. *Lehrb. der chem. Metallurgie*, p. 210, 1850.

tion, la surface du lingot remonte et, après refroidissement, elle est ou rugueuse et plate, ou relativement unie avec une saillie dans la ligne médiane. Pendant la solidification, il semble qu'il s'échappe une matière gazeuse qui projette parfois des petits globules de métal ; dans ce cas, la face supérieure devient rugueuse, et de nombreuses proéminences irrégulières attestent le dégagement du gaz. Quand la face du lingot est unie, il n'y a pas de projection ; mais, au moment de la prise, une certaine quantité de métal encore liquide est projetée en globules et forme la saillie. Bien que le dégagement du gaz ne soit pas démontré en le recueillant sur le moment, les circonstances qui accompagnent la solidification et surtout la structure des lingots, révélée par leur cassure, ne laissent aucun doute sur ce point.

On a observé sur la cassure de quelques lingots, de nombreuses cavités tubulaires, qui convergent des parois et du fond vers le centre de la face supérieure, où plusieurs d'entre elles se terminent par des proéminences semblables à de petits cratères. Le métal formant l'intérieur de ces cavités, est brillant et ne paraît pas avoir été terni par l'oxydation ou autrement. Il y a aussi d'innombrables soufflures plus petites, visibles seulement à la loupe, sous lesquelles la masse entière du métal paraît vésiculaire partout, même à l'œil nu. On rencontre toutes les gradations entre ces deux espèces de cassure. Celles qui présentent des cavités tubulaires dont on a parlé d'abord, ont une face supérieure rugueuse, tandis que celles qui n'en ont pas et qui sont plus ou moins vésiculaires présentent, tout en étant unies, une saillie. La densité d'un morceau de la première espèce de métal est de 8,211, et celle d'un autre morceau du même lingot, de 8,285. La densité d'un petit lingot de la seconde espèce (avec saillie), est de 7,851.

3. — Le même cuivre galvanique fondu sous le charbon, et coulé dans une lingotière remplie du même gaz, à travers une atmosphère de gaz d'éclairage, se solidifie avec une surface unie et brillante et la cassure ne montre pas de traces de structure vésicu-

laire. Au lieu d'une saillie à la surface supérieure, on voit une dépression accompagnée d'indices de cristallisation, comme quand le métal est fondu et qu'on le laisse se solidifier sous le charbon. On peut faire très-facilement cette expérience, en dirigeant un jet abondant de gaz enflammé sur un moule ouvert et en versant le métal à travers la flamme. La cassure d'un lingot de cuivre coulé de cette façon est remarquable ; elle paraît parfaitement compacte et elle a une couleur chair *pâle*, délicate, avec un reflet soyeux. Si l'on veut couler le cuivre fondu sous le charbon, sans qu'il se fasse aucunes soufflures, il faut prendre les plus grandes précautions pour exclure l'air. Le meilleur moyen est de placer sur le creuset un couvercle juste assez large pour le couvrir et percé de deux trous, près de sa circonférence ; il faut aussi recouvrir la lingotière avec un morceau de tôle percée de deux trous, l'un pour l'entrée du gaz et l'autre pour sa sortie. Le cuivre est versé dans la lingotière à travers le courant gazeux qui s'échappe par un des trous du creuset, afin que l'air atmosphérique qui entre par l'autre, puisse être instantanément oxydé par le charbon du creuset. La différence observée en coulant le métal à travers un milieu oxydant comme l'air atmosphérique, ou un milieu réducteur comme le gaz, a été bien souvent constatée, et il est facile, en arrangeant d'avance convenablement les lingotières, de couler hors du même creuset un lingot de cuivre qui soit bulleux, et immédiatement après, un autre qui ne présente aucune bulle. Il faut dire que toutes ces expériences ont été faites seulement sur une petite échelle. On a aussi trouvé le moyen de couler du cuivre à grain serré, en plaçant du poussier fin de charbon dans la lingotière, et en versant le métal dans le charbon, aussi près du moule que possible. Les lingots serrés et poreux diffèrent sensiblement de couleur. Cela dépend de l'angle d'incidence de la lumière sur la cassure. Dans certaines positions, la couleur de la cassure d'un lingot poreux ressemble à celle d'un lingot serré, sauf qu'elle n'a pas un reflet soyeux. Toutefois, quand la cassure du lingot poreux est placée de telle sorte que la lumière puisse pénétrer dans les petites cavités et être réfléchie vers l'observateur, on

aperçoit une couleur rouge saumon *foncée*, que la cassure d'un lingot serré ne présente dans aucun sens; cette couleur rouge foncée est due aux réflexions nombreuses de la lumière qui frappe la surface des cavités.

On peut conclure de ces divers essais que le gonflement de la surface est intimement lié au dégagement du gaz, et que la formation de ce gaz est le résultat de l'action de l'air atmosphérique sur le cuivre, lors de son passage du creuset dans le moule. On pourrait supposer que l'air se trouve emprisonné dans le cuivre quand on le coule et que son hydrogène, en s'élevant ensuite à la surface pour s'échapper, cause la porosité; mais dans ce cas, il faudrait compter sur un effet semblable à un degré plus ou moins grand, quand on coule à travers le gaz, or, cela n'a pas lieu. De plus, dans beaucoup de cas, la porosité de la masse est si régulière, qu'il est difficile de concevoir qu'elle ait pu être occasionnée par le simple emprisonnement mécanique d'un gaz. Cependant, en l'absence d'une expérience exacte qui en donne la certitude, on ne peut pas affirmer que, parceque le cuivre à l'état de fusion ne fixe pas d'hydrogène carburé, il ne puisse pas fixer de l'azote et le dégager pendant la solidification. On n'a pas encore essayé de couler du cuivre à travers une atmosphère d'azote. En admettant le contraire, on est amené à conclure que le gonflement de la surface du lingot et le dégagement du gaz sont dus à l'action de l'oxygène de l'air sur le métal liquide pendant le moulage. Dans le cas de cuivre absolument pur, cette action aurait pour résultat de former une petite quantité d'oxydule qui se dissoudrait immédiatement dans le métal fondu. On n'a pas tenté de couler du cuivre pur, à l'air, et cependant le résultat serait décisif. Mais admettons, pour la discussion, qu'on ait fait cette expérience et qu'on ait obtenu un lingot compacte; alors le phénomène en question ne peut être attribué à l'action de l'oxygène sur quelques impuretés du cuivre. Or, on se souviendra que le cuivre galvanique qui a servi aux expériences précédentes, bien que pur, comparé au cuivre ordinaire de commerce, contient 0,05 pour 100 de soufre; ce qui correspond à

0,22 pour 100 de sous-sulfure. L'acide sulfureux pourrait ainsi être développé par l'action de l'oxygène sur le sous-sulfure, et dans son dégagement, il occasionnerait le soulèvement de la surface et la porosité du métal. De plus, si l'on venait à démontrer que le cuivre fondu sous le charbon peut fixer du carbone, même en petite quantité, il se formerait ainsi de l'oxyde de carbone ou de l'acide carbonique par l'action de l'oxygène sur le cuivre liquéfié, ce qui produirait le même effet mécanique que l'acide sulfureux. Quant à croire que l'oxygène, comme on l'a admis, est répandu ou, pour ainsi dire dissous dans le cuivre et se dégage pendant la solidification, malgré la grande affinité du cuivre pour l'oxygène à de hautes températures, cette opinion a besoin d'être appuyée sur des preuves plus convaincantes que celles qui ont été fournies jusqu'ici. La recherche est ramenée maintenant dans d'étroites limites, et il faut espérer que les points encore douteux ne tarderont pas à être éclaircis.

Cuivre et azote. — L'action de l'ammoniaque sur le cuivre chauffé au rouge a été étudiée par plusieurs chimistes ; leurs résultats diffèrent sous certains rapports, mais ils s'accordent sur ce point que le métal devient excessivement cassant. D'un côté, il a été avancé que le cuivre subissait seulement un changement allotropique et que son poids restait le même ; tandis que d'autre part, on a établi qu'il absorbait de l'azote et augmentait proportionnellement en poids. Des expériences, faites par M. Dick, ont conduit aux résultats suivants :

Quand un fil de cuivre galvanique, ne contenant pas d'oxydule, est chauffé au rouge dans un courant de gaz ammoniac sec, il ne devient pas cassant et ne paraît subir aucune altération ; mais quand on traite de la même manière du fil de cuivre de commerce qui contient toujours de l'oxydule, il devient très-cassant ; sa densité diminue et il se forme de l'eau.

Dans une autre expérience, la densité d'un fil qui contenait 0,17 pour 100 de plomb, mais pas d'antimoine, fut ramenée de 8,733

à 8,64. Le même fil fondu dans l'hydrogène ou sous le charbon, pour réduire l'oxydule, soumis ensuite à l'action de l'ammoniaque, puis laminé au rouge, demeura parfaitement intact. Il est permis de conclure des données précédentes, que l'hydrogène de l'ammoniaque donne de la fragilité au cuivre, comme il a été expliqué à la page 42. On devrait ajouter, cependant, que le cuivre chauffé dans l'ammoniaque est rendu plus cassant que dans l'hydrogène ou l'oxyde de carbone; mais la cause de cette différence n'a pas été recherchée. Schrotter a soumis à la chaleur rouge, du cuivre finement divisé et préparé en réduisant l'oxyde de cuivre par l'hydrogène à la température la plus basse possible, à l'action du gaz ammoniac, et s'est convaincu que le métal n'éprouve aucune altération chimique (1). Comme le cuivre ainsi obtenu est exempt d'oxydule, les résultats de M. Dick s'accordent avec ceux obtenus avant lui par Schrotter. Ce chimiste a pu préparer une combinaison définie de cuivre et d'azote, ayant la formule Cu^6Az, en soumettant du protoxyde de cuivre à l'action du gaz ammoniac sec, à une température portée graduellement jusqu'au point d'ébullition de l'huile de lin; mais il y avait eu mélange de l'oxyde, qu'il ne put complétement séparer. Exposé à une température un peu au-dessous du rouge, cet alliage se décomposait avec incandescence, l'azote se dégageait et il restait un mélange de cuivre métallique et d'oxydule. Berzélius a examiné cet azoture de cuivre qu'il décrit comme une poudre d'un gris-olive foncé qui, à la pierre de touche, laisse une trace d'un jaune de laiton brillant; cet azoture fut mis à digérer dans un mélange d'ammoniaque caustique et de carbonate d'ammoniaque; on obtint une liqueur bleue et un résidu insoluble. Ce résidu fut lavé dans l'eau; son volume était égal à celui de l'azoture primitif; sec, sa couleur devint d'un gris plus foncé et il détona à une température plus basse qu'avant le traitement par l'ammoniaque. Il ne fait point explosion par percussion (2).

(1) *Jahres-Bericht*, 1842.
(2) Berzelius *Jahres-Bericht*, 1842, t. XXI, p. 86.

Cuivre et phosphore. -- Ces corps se combinent facilement à de hautes températures. En laissant tomber avec précaution du phosphore sur du cuivre en fusion dans un creuset, il se forme un composé riche en phosphore. Nous avons combiné de cette manière, du cuivre avec 11 pour 100 de phosphore, sans pouvoir affirmer que le métal n'est pas susceptible d'en absorber une plus grande quantité. Un autre échantillon, préparé en faisant agir du phosphore sur des tournures de cuivre chauffées, en contenait 9,6 pour 100. Une petite quantité de phosphore n'altère pas sensiblement la couleur du cuivre, mais en grande quantité, il rend le métal gris. Du cuivre avec 1 pour 100 de phosphore, est très-rouverain et ne peut se laminer sans criquer, à moins qu'il ne soit froid ou à une température très-basse. En ajoutant un peu de phosphore au cuivre fondu dans un creuset, le métal peut être coulé en un lingot compacte, et un retrait marqué a lieu pendant la solidification. Le phosphore augmente la fusibilité et la dureté du cuivre : en grande quantité, il le rend cassant à la température ordinaire ; le métal paraît être parfaitement homogène. Le cuivre renfermant 11 pour 100 de phosphore est extrêmement dur et se laisse à peine entamer par la lime. Il est susceptible d'un beau poli, mais il se ternit promptement, du moins dans l'atmosphère de Londres. Il est d'une couleur plus ou moins gris d'acier. Coulé sous forme de cloche, il donne un son clair, mais inférieur, comme ton, à celui d'une cloche de mêmes dimensions, composée de 7 parties d'étain et de 24 de cuivre. Lorsqu'on prépare le cuivre phosphuré par l'addition directe du phosphore au métal, il faut avoir soin de l'agiter, soit avec une tige de cuivre, soit avec un bâton carbonisé. Nous avons reconnu qu'en prenant une tige de fer, le métal contenait une quantité considérable de fer. Il avait la composition suivante :

Cuivre........	95,72
Fer...........	2,41
Phosphore.....	2,41
	100,54

En faisant digérer dans l'acide azotique étendu, il resta une poudre noire, insoluble, complétement exempte de cuivre et composée de 0,93 de phosphore et de 1,99 de fer, de sorte qu'on peut la représenter exactement par la formule Fe^5P^3. Malgré cette grande quantité de phosphore et de fer, le métal se lamina à froid et s'étira en fils passablement fins (1) ; il fut laminé et tréfilé à Birmingham par d'habiles ouvriers. Berthier affirme qu'une très-petite quantité de phosphore rend le cuivre extrêmement dur et propre à faire des instruments tranchants (2). D'après nos essais, le cuivre contenant 1/2 et 2 1/2 pour 100 de phosphore, n'est pas extrêmement dur, bien qu'il soit sensiblement plus dur que le cuivre ordinaire, Berzélius dit « avoir vu un couteau de cuivre phosphuré qui avait la » couleur du cuivre, mais qui noircissait graduellement à l'air (3), » Cette assertion est surprenante, et, certainement, on ne se serait pas attendu à ce que, le métal étant assez dur pour faire un couteau, ait contenu assez de phosphore pour être gris. Plusieurs phosphures définis ont été préparés et décrits par Rose, mais, ils sont sans intérêt au point de vue métallurgique; ils sont facilement décomposés par le grillage (4). La quantité maximum de phosphore que le cuivre est capable de fixer, à une haute température, est évaluée à 7,7 pour 100 (5), tandis que, suivant Berthier, elle est de 20 pour 100. Quand on prépare le cuivre phosphuré en combinant directement les éléments, il y a nécessairement une perte considérable de phosphore par volatilisation. Les expériences suivantes sur la préparation du cuivre phosphuré, ont été exécutées dans le Laboratoire métallurgique.

1. — Par M. R. Smith. Du phosphate de cuivre ($2\,CuO, PO^3+aq$) fut réduit par du charbon. Le phosphate avait été préparé

(1) *Chemical Gazette*. t. V, p. 1.
(2) *Traité des Essais*, t. II, p. 410.
(3) *Traité de chimie*, 2e édition, t. II, p. 534.
(4) Berzélius. *Jahres-Bericht*, 1842.
(5) Berzélius, id.

en ajoutant du phosphate de soude ordinaire à une dissolution de sulfate de cuivre.

	Grammes
Phosphate de cuivre (sec, mais non calciné)..	55,705
Charbon..	15,545

On en fit un mélange intime qu'on porta au rouge et l'on obtint un bouton métallique, friable, pesant $12^{gr},955$, sa cassure était très-cristalline et d'un gris de fer.

		Grammes
2. —	Phosphate de cuivre (sec, mais non calciné)..	64,773
	Charbon..	12,955
	Amidon..	32,386
	Carbonate de soude (sec)..................	32,886

On en fit un mélange intime qui fut chauffé comme le précédent. Le produit consistait en une masse charbonneuse, dans laquelle des globules métalliques étaient disséminés. On fit chauffer de nouveau avec addition de $32^{gr},386$ de carbonate de soude, et on obtint un culot et quelques globules, pesant ensemble $13^{gr},602$. Le culot était quelque peu cristallin ; à la face supérieure et dans les cavités de la face inférieure, on voyait de petites lamelles cristallines, éclatantes, ayant presque l'éclat du graphite ; sa cassure était à gros grains, plus ou moins poreuse et presque de la couleur de la fonte blanche.

3. — Par M. A. Dick. Un mélange de cendres d'os, de silice (sable), de charbon et de tournures de cuivre fut exposé pendant une heure environ, à la chaleur blanche, et un mélange semblable, sans silice, fut chauffé en même temps, dans le même fourneau. Dans les deux creusets, le produit se composait d'une matière charbonneuse dans laquelle étaient répandus des globules métalliques ; quelques-uns étaient gris et très-cassants, tandis que d'autres étaient de la couleur du cuivre et très-malléables ; ils se dissolvaient facilement dans l'acide azotique. Quelques-uns de ceux préparés sans silice, furent refondus ; le culot devint très-dur et suffisamment fragile pour donner une cassure unie, à grains très-serrés

et quelque peu cristalline; on reconnut la présence d'une quantité considérable de phosphore.

Cuivre et arsenic. — La combinaison de ces deux corps peut s'effectuer directement, en laissant tomber de l'arsenic métallique dans du cuivre fondu et en agitant bien; mais il y a une perte considérable d'arsenic par volatilisation. Quand on ajoute ainsi une petite quantité d'arsenic métallique à du cuivre en fusion dans un creuset, le métal peut être coulé en un lingot compacte qui se contracte pendant la solidification, comme le cuivre phosphuré; il peut être laminé à froid, sans se criquer sur les bords, et étiré en fils fins. Le cuivre chauffé dans un mélange d'acide arsénieux et de charbon, se combine aisément avec une grande quantité d'arsenic, ou bien en échauffant un arsénite ou un arséniate de cuivre avec du charbon.

M. R. Smith a fait l'expérience suivante en adoptant les proportions prescrites par Berthier.

	Grammes
Cuivre...........	32,386
Acide arsénieux.. ..	64,773
Carbonate de soude..	64,773
Amidon............	32,386

Il fit un mélange intime qu'il porta au rouge et en obtint un culot métallique, recouvert d'une petite scorie noire et pesant **49gr,227**; il était dur et cassant. Les faces supérieures et inférieures se composaient de petits groupes de cristaux; on remarquait, à la surface inférieure, des cristaux aciculaires nets; la cassure était légèrement cristalline et d'un gris-bleu foncé; il se fondit à la chaleur rouge d'un chalumeau et laissa échapper une fumée abondante qui sentait fortement l'arsenic. En supposant que tout le cuivre employé ait passé dans le culot, l'augmentation due à l'arsenic est de 34,2 pour 100, mais cette teneur est un peu au-dessous de la quantité indiquée par la formule Cu^3As qui, d'après Berthier, représentait le métal obtenu par le mélange précité.

Les indcaitions suivantes sont encore dues à ce savant (1). Cet arséniure de cuivre est inaltérable à la chaleur la plus élevée; mélangé en proportion quelconque avec du cuivre, il donne des culots d'apparence homogène, sans qu'il se sépare la plus petite grenaille de cuivre. Le métal produit en fondant une partie de cet arséniure ($Cu^3 As$), avec quatre parties de cuivre, est semi-ductile, d'un gris rougeâtre, à cassure un peu fibreuse et susceptible de prendre un très-beau poli; il ne change pas quand il est chauffé avec des carbonates alcalins ou du flux noir. Le nitre en fusion l'attaque vivement et acidifie tout l'arsenic avant de commencer à oxyder le cuivre, de sorte qu'en employant une proportion convenable de ce sel, on peut séparer tout le cuivre à l'état de pureté d'avec un arséniure de cuivre quelconque. Quand le cuivre contenant de l'arsenic est chauffé avec de l'oxyde ou de l'arséniate de cuivre, l'acide arsénieux se dégage, et à l'aide de mélanges convenables de ce genre, on peut chasser tout l'arsenic du cuivre. Un mélange de 10 parties d'arséniure de cuivre ($Cu^6 As$), et 6 de protoxyde ($Cu O$), donne, quand on le chauffe, 10,9 de cuivre; un mélange de 10 d'arséniure avec 6 d'arséniate de cuivre ($2 Cu O, As^2O^5$) en donne à peu près 9,2, pourvu que l'on opère en vase parfaitement clos. Quand la fusion se fait dans des creusets au contact de l'air, l'arséniure est plus ou moins grillé, et il se dégage beaucoup d'arsenic; il faut conséquemment moins d'oxyde ou d'arséniate de cuivre, pour rendre le cuivre pur. Il a été reconnu qu'en opérant dans les creusets sur 10 grammes seulement d'arséniure ($Cu^2 As$), il ne faut pas plus de 4 grammes de protoxyde ou 7 d'arséniate de cuivre, pour séparer complétement l'arsenic.

Le protoxyde de cuivre, sous l'influence de la chaleur rouge, ne peut pas exister en combinaison avec l'acide arsénieux, qui, à cette température, le transforme en sous-oxyde en donnant naissance à de l'acide arsénique; le produit de cette réaction contient

(1) *Traité des Essais*, t. II, p. 410.

de l'arséniate d'oxydule ; il est très-fusible, traverse les creusets plus rapidement que la litharge fondue ; sa couleur est d'un rouge plus ou moins foncé (1).

Cuivre et silicium. — Le cuivre renfermant du silicium peut être préparé en le chauffant à blanc au contact de la silice et du charbon. Il faut que le cuivre soit très-divisé et mélangé avec un excès considérable de sable fin et de charbon, afin qu'étant fondu, il puisse se disséminer en globules à travers la masse. Le mélange doit rester exposé pendant plusieurs jours à la plus haute température d'un bon fourneau à vent. Après refroidissement, on peut aisément séparer les globules de métal en tamisant, ou bien par la refonte et la coulée en lingot. Une quantité considérable de cuivre siliciuré a été obtenue par ce procédé dans le Laboratoire métallurgique. MM. Robinson et Cottam, fondeurs de bronze à Pimlico, ont coulé, en notre présence, avec ce métal un grand médaillon. Le moulage était bon, mais il fallait une température plus élevée qu'avec le bronze. M. Dick, qui avait préparé le métal, a trouvé qu'il contenait 1,82 pour 100 de silicium et que sa densité était 8,70. Il ressemble beaucoup au métal à canon par la couleur ; il a du corps et plus de dureté que le cuivre. Quand il est froid, on peut le laminer et le marteler, mais porté au rouge, il crique immédiatement. La dureté qu'il acquiert sous le marteau disparaît par le recuit ; plongé dans l'acide azotique, il devient noir ; mais dans un mélange d'acide azotique et d'acide fluorhydrique, il conserve sa couleur. Exposé à l'air, il se ternit rapidement ; un spécimen de cuivre siliciuré, que nous avons préparé, renfermait une plus grande quantité de silicium que celui du médaillon. On n'a pas recherché quelle était la quantité maximum de silicium qui pouvait, par la méthode précitée, se combiner avec le cuivre. Nous avons remis un échantillon, contenant 1,82 pour 100 de silicium, à M. Anderson, à la fabrique de canons de Woolwich ; il lui trouva plus de corps

(1) Berthier, *Traité des Essais*, t. II, p. 413.

qu'au métal à canon. On peut faire du cuivre beaucoup plus riche en silicium, en le chauffant réduit en limaille ou en feuille, avec du silico-fluorure de potassium ou de sodium et du sodium métallique. Nous sommes redevable de ce procédé à M. H. Sainte-Claire Deville. Henry nous a affirmé avoir trouvé 10 ou 11 pour 100 de silicium dans un échantillon de cuivre siliciuré qu'il avait obtenu par ce procédé. Nous avons nous-même préparé du métal en grande quantité par la même méthode, et dans différents essais, nous avons obtenu une couleur variant du jaune au blanc grisâtre, suivant la proportion de silicium qui entrait dans la combinaison. Ce métal était très-dur, extrêmement cassant, pouvait être facilement pulvérisé. La cassure, d'un éclat brillant, est plus ou moins vitreuse, ressemblant à celle d'un alliage de deux parties de zinc et d'une de cuivre ; elle acquiert promptement, par l'exposition à l'air, une couleur jaune terne. Il est plus fusible que le cuivre et facilement attaqué par l'acide azotique concentré ou étendu, avec séparation d'une poudre d'un gris noir ; la solution devient gélatineuse par l'évaporation. Un échantillon contenant 5,2 pour 100 de silicium, offrait une cassure d'un blanc jaunâtre et d'un éclat considérable ; il se laissait facilement couper. A la loupe, la cassure paraissait très-cristalline ; enfin, il était très-dur à la lime et plus fusible que le cuivre.

Densité du cuivre. — Les observations qui ont été publiées sur la densité du cuivre présentent des différences notables ; elles proviennent sans doute de la difficulté d'obtenir ce métal exempt de cavités. Berzélius (1) a trouvé que la densité du cuivre, après fusion, est de 8,83 ; celle du même métal façonné en barre ronde de deux lignes de diamètre, de 8,946 ; et aplatie dans le sens de sa longueur de 8,9587.

Marchand et Scheerer ont examiné avec soin ce sujet et ont publié les résultats suivants (2). Le cuivre fondu sous du spath-fluor,

(1) *Traité de chimie*, Paris, 1846, t. II, p. 520.
(2) *Journ. für prakt. chem.* 1842, t. XXVII, p. 93.

ou sous un mélange de verre et de spath-fluor, était vésiculaire et les flux étaient imparfaitement fondus; mais fondu sous un mélange de verre et de borax, de verre et de soude, de soude seule, de soude et de sel commun, ou de sel commun seul, il avait un bel aspect et les flux étaient bien liquéfiés. La surface la plus unie était produite par la fusion sous un mélange de verre et de borax. Dans trois cas où le cuivre le plus pur de Russie fut fondu avec ce mélange, l'aspect du métal ne laissait pas soupçonner la moindre porosité intérieure, et cependant les densités respectives de ces trois échantillons étaient 8,089, — 7,720 et 8,132. Ils furent sciés par le milieu, et on y trouva des cavités accumulées surtout vers le centre et près de la face supérieure de chaque culot, où il y avait une protubérance. Comme dans toutes ces expériences, le cuivre avait été refroidi rapidement, on répéta, en employant comme flux, du verre, un mélange de verre et de borax et du sel commun, trois essais semblables dans lesquels on laissa le cuivre se refroidir très-lentement. Les densités respectives des culots de cuivre étaient 8,762, — 8,586 et 8,899. Par conséquent, un refroidissement lent, autant qu'il est permis de conclure des deux premiers résultats, semble augmenter la densité du cuivre. Le culot fondu sous le sel était parfaitement exempt de cavités et de protubérances. Marchand et Scheerer remarquent que le seul flux avec lequel ils aient obtenu du cuivre exempt de bulles, ne contenait pas d'oxygène, notamment avec le sel commun, et ils croient que les autres flux peuvent céder de l'oxygène au cuivre et en dégager une quantité équivalente dans l'atmosphère. Ils admettent alors que les cavités sont formées par le dégagement de l'oxygène, pendant la solidification du métal. On se souviendra que la possibilité d'un dégagement d'oxygène dans le cuivre fondu a déjà été discutée; ce dégagement dans l'argent liquide, au moment de sa solidification, n'autorise pas à supposer que le même phénomène ait lieu dans le cas du cuivre fondu, parce que l'argent, à la température de son point de fusion, ne peut exister en combinaison avec l'oxygène, et que le cuivre liquéfié a une affinité très-puissante pour ce gaz. La

porosité du cuivre fondu avec le spath fluor, substance qui ne contient pas d'oxygène, est expliquée par ce fait que le flux imparfaitement fondu n'empêche pas l'accès de l'air. On a fait six observations sur la densité du cuivre fondu avec le sel commun; quatre avec du cuivre précipité d'une dissolution de sulfate de cuivre (cuivre cémenté), et deux avec la meilleure qualité de cuivre de Russie. En voici les résultats : 8,899, — 8,885, — 8,907, — 8,891, — 8,891 et 8,921. On suppose que l'écart entre ces nombres est dû à l'exclusion imparfaite de l'air ou à des erreurs dans les pesées, bien que celles-ci aient été répétées plusieurs fois. Le nombre le plus grand est regardé comme le plus exact; la moyenne est 8,899.

On entreprit ensuite plusieurs essais pour rechercher, sur la densité du cuivre, l'effet d'une forte compression. Six échantillons de fil de 0,006 de diamètre, avaient les densités suivantes : 8,935, — 8,933, — 8,939, — 8,933, — 8,934; soit en moyenne, 8,935. Les six échantillons provenant du cuivre fondu avec du sel commun, dont les densités ont été données plus haut, furent soumis à la presse hydraulique, dans un appareil en acier ressemblant à un mortier d'acier ordinaire. Le tableau suivant indique ces résultats :

Densité avant la compression	Cuivre	Évaluation de la pression en livres de Prusse, par pouce carré	Densité après la compression
8,899	Précipité	100,000	8,919
8,885	Précipité	150.000	8,928
8,907	Précipité	300,000	8,931
8,991	Précipité	100,000	8,922
8,891	Russe	200,000	8,927
8,921	Russe	212,500	8,930

On voit par là qu'une forte pression augmente la densité du cuivre fondu, mais cette augmentation est si faible, que l'on ne saurait l'attribuer à une autre cause qu'à un défaut de compacité, ce qu'on ne peut empêcher malgré toutes les précautions. Une pression considérable fait disparaître plus ou moins les bulles qui existent dans le métal et accroît proportionnellement la densité. Le

nombre le plus élevé, 8,931, pour la densité du cuivre comprimé, doit être regardé comme le plus exact.

On a cherché également à déterminer l'effet de l'étirage sur la densité du cuivre. Dans ce but, on a employé le meilleur cuivre Demidoff, qui contenait à peine des traces de matières étrangères : le fil provenait d'une barre cylindrique martelée. Après la première passe, un morceau du fil a été coupé et le reste a été étiré plus fin ; on a coupé alors un morceau de ce second fil dont le reste a été de nouveau étiré et ainsi de suite, jusqu'à ce qu'on ait obtenu un nombre suffisant d'échantillons. Les pesées avaient été faites à 18°C, sur une barre de 0^m,752.

			Diamètre en millimètres	Densité
1.	Barre martelée		55	8,9353
2.	—		26	8,9455
3.	Fil recuit au rouge avant l'étirage		22,2	8,9435
4.	—	—	19	8,9454
5.	—	—	15,9	8,9437
6.	—	—	13	8,9469
7.	—	—	11,2	8,9432
8.	—	—	10,2	8,9488
9.	Fil recuit d'abord au rouge		9,6	8,9391
10.	—	—	8,4	8,9459
11.	—	—	7,7	8,9438
12.	—	—	6,3	8,9450
13.	—	—	5,5	8,9414 (1)

Marchand et Scheerer ont conclu de ces données que plus le cuivre est étiré fin, plus sa densité augmente légèrement, mais qu'il n'y a pas d'accroissement correspondant dans la dureté. Il faut remarquer cependant que, si l'on doit attacher quelque importance à la troisième décimale, la première conclusion n'est pas établie d'une manière satisfaisante.

On a déterminé la densité du cuivre déposé par la pile et préparé à l'aide d'une solution de sulfate de cuivre, mais sans avoir

(1) Il n'y a pas eu de correction de faite pour la pesée dans l'air.

été fondu. Quatre morceaux de ce cuivre, soigneusement choisis, avaient les densités suivantes : 8,914, — 8,900 et 8,843. Les différences entre ces nombres peuvent s'expliquer par ce fait que le cuivre déposé par la pile est plus ou moins poreux ; traité de différentes manières, sa densité a été ainsi déterminée par A. Dick :

Morceau de lingot vésiculaire fondu dans les conditions ordinaires..	8,535
Autre morceau du même lingot..................................	8,505
Fil non recuit fait avec le même lingot.........................	8,916
Même fil recuit..	8,919
Morceau de lingot coulé dans un moule contenant assez de poussier de charbon pour protéger la surface du cuivre contre l'action de l'air..	8,946
Autre morceau du même lingot...................................	8,952
Morceau d'un autre lingot coulé de même........................	8,922
Fil non recuit tiré du dernier lingot..........................	8,952
Fil non recuit provenant du cuivre fondu sous le charbon et refroidi dans le creuset..	8,937
Même fil recuit..	8,930
Morceau d'un lingot coulé dans le gaz d'éclairage..............	8,948
Autre morceau du même lingot...................................	8,958

On remarquera que la densité du cuivre fondu sous le charbon est poreux après la coulée et s'accroît par l'étirage, de sorte qu'elle est presque aussi considérable que celle des fils provenant du cuivre compacte. La densité du cuivre, fondu sous le charbon et à structure dense, n'augmente pas avec l'étirage, et la densité du fil est presque la même avant qu'après le recuit. La densité d'un échantillon de cuivre coulé dans le gaz, 8,958, est sensiblement plus élevée que le chiffre le plus élevé de Marchand et Scheerer, soit 8,952, que présentait un échantillon de fils de cuivre, forgé à l'épaisseur de $0^{m},00015$.

Marchand et Scheerer ont trouvé que les densités de quatre échantillons de cuivre natif cristallisé, laminés avec soin, étaient de 8,940, — 8,935, — 8,933 et 8,962; le dernier venait du Brésil et contenait une quantité sensible de matières étrangères;

en voici la composition qui a été constatée à la suite de plusieurs essais comparatifs :

Cuivre.........	99,56
Argent........	0,30
Or............	0,08
Fer...........	0,10
	100,04

D'après les faits énumérés, il semble probable que le cuivre ne subit pas une diminution de volume permanente par la compression et que les variations de densité sont causées par les différences de porosité de la masse métallique. En supposant qu'il soit possible de couler du cuivre pur, tout à fait exempt de bulles, s'il se contracte pendant la solidification après la fusion, il doit encore se former des vides dans l'intérieur, parce que l'extérieur se solidifie d'abord, et, à cet état, il est capable de résister à la pression atmosphérique, pendant que le métal, encore liquide à l'intérieur, se contracte graduellement et se solidifie.

M. Charles O' Neill a communiqué depuis, à la Société philosophique de Manchester (5 mars 1861), un mémoire sur les changements de densité éprouvés par le cuivre laminé et recuit. Ces résultats sont consignés dans l'extrait suivant des actes de cette Société.

« Dans la première série d'essais, dix morceaux de cuivre ont été coupés sur une feuille de 0^{m},0047 d'épaisseur ; ces morceaux pesaient de 10 à 20 grammes chacun ; leur densité moyenne était 8,879. Les morceaux furent ensuite soumis séparément à l'action d'une puissante machine à compression, fondée sur le principe du genou ; environ cinquante coups de piston furent donnés. La densité de ces morceaux comprimés présentait une moyenne de 8,855, avec une perte de 0,024. Les mêmes morceaux furent recuits en les plaçant dans du sable chauffé au rouge et en les abandonnant à un refroidissement lent. Après avoir enlevé l'oxyde adhérent, on trouva que la densité moyenne était 8,884, avec une augmentation de 0,029 sur les morceaux comprimés, et de 0,005 sur les mor-

ceaux primitifs. Une seconde série d'expériences faites avec un très-grand soin, vint corroborer les premières. Les morceaux provenaient d'une autre feuille de cuivre de la meilleure qualité : dix morceaux, pesant chacun de 27 à 34 grammes, offrirent une densité moyenne de 8,898 ; sous la pression de la même machine, la densité moyenne devint 8,878, soit une perte de 0,020 par la compression. Après le recuit dans un feu de charbon de bois, la densité moyenne de cinq des morceaux était de 8,896, offrant une augmentation de 0,018 sur les morceaux comprimés et une perte de 0,002 sur la densité primitive. Une troisième série d'essais sur les changements de densité d'une barre de cuivre, par des pressions successives, donna une diminution de densité de 8,885 à 8,867. »

L'auteur de ces expériences conclut que la densité du meilleur cuivre de commerce laminé est, contrairement à ce que l'on aurait supposé d'abord, sensiblement diminuée par la compression ou par le martelage.

Conductibilité électrique du cuivre. — Nous sommes redevable à MM. Matthiessen et Holzmann des recherches entreprises à ce sujet (1). On en trouvera les résultats dans le tableau suivant ; le pouvoir conducteur d'un fil d'argent étiré à froid pris comme type, étant égal à 100.

TABLEAU DE LA CONDUCTIBILITÉ DU CUIVRE.

Fils étirés à froid		Mode de préparation	Pouvoir conducteur		Température au moment de l'observation
1. Cuivre pur.	—	Oxyde réduit par l'hydrogène	93,00	......	18°,6 C
2.	—	Cuivre galvanique non fondu.	93,46	......	20°,2
3.	—	Cuivre de commerce non fondu	93,02	......	18°,4
4.	—	N° 3, après fusion dans l'hydrogène	92,76	......	19°,3

(1) *On the effect of the presence of metals and metalloids, etc.* De l'effet des métaux et des métalloïdes sur la conductibilité électrique du cuivre pur. *Trans. Roy. Soc.* 26 avril 1860. — *On the electric conducting power of copper and its alloys.* De la conductibilité du cuivre et de ses alliages par A. Matthiessen. *Proceedings of the Roy Soc.* 28 février 1861.

Suite du tableau.

Fils étirés à froid	Mode de préparation	Pouvoir conducteur		Température au moment de l'observation
5. —	N° 3, on a fait passer de l'hydrogène à travers le métal en fusion........	92,99	......	17°,5
Moyenne des 12 déterminations dont les nombres précédents ont été déduits..........		92,08	......	18°,9
Extrêmes observés........................		92,22	à	19°,3
		93,81	à	19°,7
On a reconnu que le pouvoir conducteur augmentait de 2,5 pour 100 environ, en faisant recuire les fils				
6. Cuivre contenant de l'oxydule dont la proportion n'a pu être déterminée avec exactitude.................................. Cuivre galvanique fondu à l'air..........		73,32	......	19°,5
7. Cuivre contenant 2,50 pour 100 de phosphore		7,24	......	17°,5
8. — 0,95 — —		23,24	......	22°,1
9. — 0,13 — —		67,67	......	20°,0
10. — 5,40 — d'arsenic....		6,18	......	16°,8
11. — 2,80 — —		13,14	......	19°,1
12. — traces — —		57,80	......	19°,7
13. Cuivre allié avec 3,20 — de zinc.....		56,98	......	10°,3
14. — 1,60 — —		76,35	......	15°,8
15. — traces — — ...		85,05	......	19°,0
16. — 1,06 — de fer......		26,95	......	13°,1
17. — 0,48 — —		34,56	......	11°,2
18. — 4,90 — d'étain.....		19,47	......	14°,4
19. — 2,52 — —		32,64	.....	17°,1
20. — 1,33 — —		48,52	......	16°,8
21. — 2,45 — d'argent....		79,38	......	19°,7
22. — 1,22 — —		86,91	......	20°,7
23. — 3,50 — d'or........		65,36	......	18°,7
24. — 0,31 — d'antimoine Et 0,29 — de plomb..		64,5	......	12°,0
25. Cuivre galvanique extrait d'un lingot dense fondu sous le charbon et coulé dans le gaz par M. Dick. (V. p. 57)............		93,3	......	12°,8
26. Cuivre d'un lingot poreux du même cuivre que le N° 25, mais versé dans un moule dans les conditions ordinaires..........		94,8	......	13°

Suite du tableau.

Fils étirés à froid.	Mode de préparation.	Pouvoir conducteur	Température au moment de l'observation.
	Suivant Matthiessen, le pouvoir conducteur du cuivre pur serait de 94°,4 à 13° C.		
27.	Cuivre galvanique cémenté avec du charbon et contenant du silicium et des traces de phosphore et de fer.................. (V. les expériences de M. Dick, p. 47)...	62,8	13°
—	—	63,2	14°2

Dans cet autre tableau ci-dessous, M. Matthiessen donne les pouvoirs conducteurs de différentes variétés de cuivre de commerce, comparés avec le cuivre galvanique non fondu, qui est pris comme type, soit égal à 100, à 15°5C (1).

POUVOIRS CONDUCTEURS DU CUIVRE.

Fils recuits.	Pouvoir conducteur.	Température au moment de l'observation.
1. Espagnol, de Rio Tinto. Il contenait 2 pour 100 d'arsenic, outre des traces de plomb de cuivre, de nickel, d'oxydule, etc.....	14,24	14°8 C.
2. Russe, cuivre Demidoff. Il contenait des traces d'arsenic, de fer, de nickel, d'oxydule, etc..	59,34	12°,7
3. *Tough cake*, de fabrication non spécifiée. Il contenait des traces de plomb, de fer, de nickel, d'antimoine, d'oxydule, etc......	71,03	17°,3
4. *Best selected*, de fabrication non spécifiée.. Il contenait des traces de fer, de nickel, d'antimoine, d'oxydule, etc............	81,35	14°,2
5. Australien, de Burra-Burra. On n'a trouvé que des traces de fer et d'oxydule......	88,86	14°,0
6. Américain, Lac supérieur. Il contenait des traces de fer et d'oxydule, et 0,03 p. 100 d'argent......	92,57	15°,0

(1) *Report to the submarine cable Company*, etc. Rapport au comité du Câble sous-marin, sur les causes des variations dans la conductibilité du cuivre du commerce, par A. Matthiessen.

FABRICATION DU CUIVRE DANS LA GRANDE-BRETAGNE

On emploie dans le traitement des minerais de cuivre deux espèces de fours : les fours à cuve de diverses dimensions, plus spécialement désignés sous le nom de *fours à manche* (*blast furnace*), et les *fours à réverbère* qui diffèrent entre eux, non-seulement par la construction, mais encore par leur mode d'action et le principe des réactions chimiques dans la séparation des matières étrangères associées à la plupart des minerais (Voir les *Additions*).

Dans l'origine, on ne connaissait que les premiers, qui sont encore généralement appliqués dans le nord de l'Europe, en Allemagne et dans diverses contrées de l'Orient, à des minerais provenant d'un rayon circonscrit, d'une richesse et de nature à peu près constante, et là où le combustible coûte assez cher, et ne donne par conséquent lieu qu'à très-peu de modifications dans les méthodes ; ils offrent dans leur marche une régularité que n'ont pas les fours à réverbère qui se prêtent mieux à toutes les variations de composition et de richesse. Ce sont ceux qui, en raison de ces circonstances, du bas prix du combustible, de la diversité des minerais et de leur provenance et d'autres causes, etc., les ont fait préférer en Angleterre ; ils ont donné naissance à la méthode Galloise, méthode qui, dans certaines limites, tend à se vulgariser dans l'Europe occidentale et qui sera décrite la première.

Mais auparavant, disons quelques mots sur l'origine et les progrès de la fonte des minerais de cuivre en Angleterre (1).

On sait déjà par les découvertes de lingots et d'objets en bronze enfouis pêle-mêle, au milieu des tas de scories rencontrés sur divers points du territoire, notamment à Caerhun (appelée aussi Caerhën), l'ancienne Conovium, près de Conway, que la fabrication du

(1) Nous résumons ici très-succinctement les pages que l'auteur a consacrées à l'historique de la fabrication de cuivre dans la Graude-Bretagne, en supprimant les longues citations empruntées aux vieux textes anglais, aux manuscrits et aux procès-verbaux du temps, qui n'ont qu'un médiocre intérêt pour les autres pays.
(*Les Traducteurs.*)



cuivre était pratiquée dans la Grande-Bretagne, dès l'époque romaine; Caërhen est située à quelques milles seulement de Llandudno, dont les minerais carbonatés s'exploitent encore aujourd'hui. Au temps d'Élisabeth, on trouvait à Keswick, dans le Cumberland, de riches mines de cuivre qui n'occupaient pas moins, dit-on, de 4,000 ouvriers (1); les minerais se traitèrent pendant longtemps à Keswick et à Newland. En 1671, l'exploitation était à peu près arrêtée, mais le cuivre de quelques mines servait encore à la fabrication des monnaies de billon (2).

D'autres documents plus anciens font remonter la fonte des minerais de cuivre vers 1346, sous le règne d'Édouard III, qui accorda à une compagnie d'aventuriers, parmi lesquels on cite son frère Richard, le duc de Glocester, et Henry, duc de Northumberland, le droit d'exploiter pendant cinquante ans toutes les mines d'Alston-Moor dans le Cumberland, de Skildane (Northumberland) et de Richmond, dans le Yorkshire (3); bien qu'il n'existe pas de renseignements précis sur les procédés de fusion employés à cette époque, il est à présumer que les fondeurs anglais étaient aussi habiles métallurgistes que les Hindous de nos jours, qui réduisent depuis un temps immémorial, les minerais de cuivre dans des petits fours d'un mètre de hauteur, avec du charbon de bois et de la bouse de vache desséchée. Cependant on importait alors (4) des cuivres de Hongrie et de Suède, et on exportait en retour, de la calamine comme lest.

Dans le courant du siècle dernier, des usines de cuivre étaient établies à Middleton-Tyas, dans le Yorkshire : le minerai vert et rouge se fondait dans de petits fours munis de soufflets. Mais déjà, en 1765, Jars (5) signalait dans cette localité l'existence de fours à réverbère alimentés par des cuivres carbonatés et oxydés rouges.

(1) *Some account of Mines*, etc., par Thomas Heton, vicaire de Layston, Hertfordshire, etc. London, 1707, p. 15.
(2) *Metallographia*, etc. de John Webster. Londres, 1671.
(3) Heton, ouvr. cité, p. 11.
(4) Description du brevet de George Danby A. D. 21 janv. 1836.
(5) *Voyages métallurgiques*, t. III, p. 72.

Des fonderies de cuivre furent en activité, pendant plusieurs années, à Ellaston près d'Ashbourne, dans le Staffordshire; on y traitait avec des fours à manche (1) des minerais pyriteux (tirés de la fameuse mine d'Ecton). On cessa d'exploiter ces mines et ces usines, parce que les cuivres de Suède se vendaient alors beaucoup meilleur marché. Les premières furent reprises en 1750, et les minerais se fondirent à Whiston : le cuivre était travaillé au martinet, près de Macclesfield, dans la forge de Bosley, où il était transporté. Vers 1780, on traitait aussi d'autres minerais de Staffordshire, à Cheadle, ainsi qu'à *Blazing Star*, (étoile en feu), approvisionné par les mines de Ribden, non loin d'Alton Towers; cette usine avait été ainsi nommée à cause des flammes qu'on voyait s'échapper pendant la nuit des cheminées; d'où l'on peut supposer que les fours à manche y étaient en usage (2).

Des usines à cuivre existaient dans le Lancashire, à Bank-Quay, sur les bords de la Mersey, près de Warrington; elles y furent érigées de 1717 à 1718, et disparurent en 1780. Elles étaient alimentées surtout par des minerais des Cornouailles et d'Irlande et quelque peu d'autres venant des Indes et des colonies du nord de l'Amérique, etc. D'autres fonderies s'élevèrent aussi plus tard sur l'emplacement occupé aujourd'hui par les forges et les aciéries de la Mersey; elles avaient cessé de marcher vers 1780. On y traitait également des minerais du Cornouailles et de l'Irlande. Ensuite apparurent (vers 1780) les usines de Saint-Helnes et de Stanley, que les mines d'Anglasea approvisionnaient : elles s'arrêtèrent de 1812 à 1815. La fonte de cuivre cessa complétement dans le Lancashire; mais elle reprit en 1830, époque à laquelle se construisirent les usines de Ravenhead, près des vieilles fonderies de Saint-Helnes et bientôt après celles de Sutton qui furent suivies de quelques autres établies en vue de traiter les minerais de la Colombie exploités alors par le général Bolivar, sous la condition d'en ex-

(1) *Natural History of Staffordshire*, by Robert Plot. L. L. D. Oxford, 1866.
(2) Robert Plot. ouv. cité, p. 244.

porter le cuivre brut. Actuellement les fonderies de Lancashire produisent plus de 6,000 tonnes de cuivre fin, par la réduction des minerais importés des côtes occidentales de l'Amérique du Sud, du Canada, du Cornouailles, de l'Irlande, du pays de Galles et des résidus pauvres des minerais d'Espagne et du Portugal traités par les fabriques d'acide sulfurique.

D'après divers manuscrits possédés par M. Georges Grant Francis, de Swansea, la fonte du cuivre était pratiquée dès le siècle dernier, dans le Gloucestershire, à Bristol et dans les environs, avec des fours à cuve ou à manche, où l'on brûlait du coke. En 1781 (1), on voyait deux usines de cette localité traiter les minerais du Cornouailles avec des fours à réverbère. De ce moment, grâce à la houille dont l'emploi se vulgarisait de plus en plus, les fours à réverbère seront bientôt les seuls en usage. Les minerais pauvres de la mine Parys qui rendaient de 1 1/4 à 2 pour 100, étaient également convertis à cette époque (1797), avec des réverbères, en mattes qu'on enrichissait à 50 pour 100, à Almwch port (pays de Galles nord), d'où elles étaient transportées avec les minerais riches à Swansea (2). Enfin, diverses usines s'établirent à Risca, près de Newport, dans le Monmouthshire et furent exploitées jusqu'en 1817.

Passons maintenant au pays de Galles Sud.

D'après divers documents (3), la métallurgie du cuivre existait déjà dans cette région en l'an 1600, mais il n'y a de certitude, sur l'établissement des premières usines à Swansea, qu'à partir de l'année 1720 : elles s'élevèrent dans le bourg même, avec l'autorisation de l'alderman et des bourgeois, donnée en date du 26 septembre 1720. Toujours est-il, que longtemps avant d'être implantée là, cette industrie avait été exercée pendant nombre d'années à Neath, et qu'elle y avait même acquis un certain développement.

Plusieurs entreprises infructueuses, dont Tonkin nous a conservé

(1) Jars, *Voyages Métallurgiques*, t. III, p. 222.
(2) *Journal of a Tour through North Wales*, by Arthur Aikin, 1797, p. 133.
(3) *Carrew's Survey of Cornwall*, by Thomas Tonkin, Esq. London, 1811.

le souvenir, furent tentées pour introduire dans le Cornouailles la fonte des minerais de cuivre. Comme le récit de ces insuccès peut servir de leçon à ceux qui s'engagent dans les entreprises métallurgiques, il peut être utile de le transcrire ici (1) :

« La diversité des minerais et le nombre croissant des exploitations ont amené l'établissement de six compagnies différentes pour l'achat du minerai; mais, sous le prétexte d'économiser le combustible, et en réalité, ainsi que le fait très-judicieusement observer Carrew, pour dissimuler les bénéfices qu'elles en retirent, elles les embarquent pour les traiter dans leurs usines de Bristol; de façon qu'ignorant les avantages que ces sociétés en retirent, nous nous trouvons entièrement à leur discrétion, ou, si nous les soupçonnons, elles savent qu'il faudrait, pour nous établir, une fortune plus grande que celle qu'on peut attribuer à un particulier quelconque. Cependant John Pollard esq. et M. Thomas Worth l'ont essayé, il y a trente ans environ, à Saint-Yves; et avant eux à Pel Ruddan, près Saint-Austell, M. Scobell, auquel se joignirent Sir Talbot Clarke et M. Vincent; ces derniers fondirent et raffinèrent dans ce pays le premier lingot de cuivre. Mais ces deux tentatives échouèrent bien plutôt par l'incurie et la fourberie des ouvriers et le mauvais choix de l'emplacement des fonderies, que par quelque défaut du minerai ou du combustible. Depuis lors, un certain Gédéon Collier, de Saint-Piran-des-Sables, construisit une usine à Penpol, dans la paroisse de Phillack; mais il fut rapidement enlevé par une fièvre au meilleur moment, alors que son établissement avait fait de notables progrès. Cette usine fut exploitée ensuite par sir William Pendarves et Rober Corker esq., qui m'ont assuré (surtout le dernier avec qui j'en ai causé souvent) qu'ils fondaient le minerai à aussi bon compte, tous risques compris, que les compagnies prétendaient le faire dans leurs usines du pays de Galles, etc. Ils continuèrent ainsi pendant quelques années; mais quand tous deux

(1) *Carrew's*, etc., ouv. cité. Édition de Lord Dunstanville. Ces lignes ont été écrites très-vraisemblablement en 1739.



furent morts, leur succession passa entre les mains de gens qui avaient d'autres intérêts à surveiller, et leur entreprise succomba avec eux. Une tentative du même genre eut lieu à Lenobrey, dans Saint-Agnès ; on y fondit quelques lingots de cuivre avec avantage, mais le manque de ressources pour faire marcher l'entreprise la fit abandonner. Tous ces essais et quelques observations que j'ai recueillies auprès d'ouvriers étrangers [mais surtout auprès de M. John Coster, qui m'a avoué que la plupart de nos minerais pouvaient être fondus ici à l'état brut, aussi économiquement qu'au dehors, mais sans pouvoir les affiner suffisamment (vous devinez facilement pour quel motif), et à la condition de les exporter pour l'affinage], m'ont pleinement convaincu que le minerai pouvait être fondu et raffiné sur place aussi économiquement que cela peut se faire dans le pays de Galles, etc. Si nous tenons compte des gros salaires que les compagnies sont obligées de donner partout à leurs agents, des charges considérables du travail des mines (qu'ils cherchent à tout prix à s'approprier), les risques courus par le minerai dans la traversée, surtout en temps de guerre, et de beaucoup d'autres ennuis qu'on éviterait en fondant le minerai ici, je crois qu'on parviendrait à démontrer que, dans certaines localités de ce comté, l'opération se ferait à meilleur marché que dans le pays de Galles, etc. ; l'avantage qui en résulterait pour notre pays, en général, est trop évident pour qu'il soit besoin d'y insister plus longuement ; les compagnies de cuivre le savent bien et nous pressent autant que possible... (1) »

Une usine fut construite à Entral, dans la paroisse de Camborne, en 1754, et transportée ensuite à Hayle, où le charbon coûtait bien moins cher ; une autre s'éleva plus tard, à North-Downs, dans le Redruth ; elle finit par se transplanter à Tregew, sur le port de Falmouth, dont la position plus heureuse permit de travailler avec succès.

(1) *Mineralogia Cornubiensis*. Minéralogie des Cornouailles. Londres, 1778, p. 279.

L'antagonisme des mineurs des Cornouailles vis-à-vis des fondeurs de Swansea, dut céder devant la prudence et l'intelligence de ceux-ci, qui surent conjurer les effets de leurs luttes irréfléchies. Les mécomptes des exploitants, qui se considéraient comme les victimes des fondeurs gallois, étaient moins le fait d'une mauvaise administration et de l'insuffisance du capital, que des conditions plus avantageuses où les fondeurs se trouvaient placés, conditions à la fois basées sur une connaissance plus approfondie des relations commerciales et sur une plus grande habileté du métier. Au demeurant, une industrie ne s'exerce que là où elle est plus favorisée par le climat et là où elle est le plus lucrative; c'est pour cela qu'elle s'est concentrée dans le pays de Galles.

Le dernier comté où le traitement des minerais de cuivre ait été tenté, est le Middlessex : une usine fut bâtie, il y a une quinzaine d'années, sur le Bow Common, pour exploiter un nouveau procédé (procédé qui sera décrit plus tard) imaginé par M. John Napier; le lieu étant mal choisi, tout fut bientôt abandonné. Ainsi en est-il advenu des tentatives faites à Ballymurtagh, Wicklow, en Irlande, à la fin du siècle dernier, et sur d'autres points où l'on avait recours à une seule espèce de minerai et à des procédés plus ou moins ingénieux.

Swansea est donc restée maîtresse de la position qu'elle a su conquérir et de l'industrie où s'est créée la méthode d'extraction du cuivre, spéciale à l'Angleterre. Il serait difficile de faire choix d'une position plus heureuse pour des usines à cuivre, et cela par deux raisons essentielles : d'abord parce que Swansea est un bon port de mer, à une faible distance seulement des Cornouailles et du Devonshire, les deux comtés où s'extrait le plus de minerais de cuivre, et qu'il est en même temps l'un des plus accessibles aux navires apportant du minerai de l'Amérique du Sud, de l'Australie et des autres parties du monde; ensuite, parce qu'à sa proximité se rencontrent des houillères considérables qui peuvent fournir abondamment du charbon à bon marché. Beaucoup de fondeurs engagés dans l'exploitation des houillères sont à même, par cela seul,

de tirer de leur charbon le meilleur parti en vendant le gros soit pour la consommation du pays, soit pour l'exportation, et en réservant pour les fours à cuivre le menu qui est impur et d'ordinaire mélangé de schistes. Il n'est pas moins utile, pour les mineurs et les fondeurs, que les fonderies soient exploitées là où l'on peut se procurer différentes variétés de minerais. En effet, il est reconnu que la fabrication du cuivre ressort souvent à bien meilleur marché en fondant un mélange de plusieurs minerais qu'en en traitant un seul; un exemple éclaircira ce point. Supposons que nous ayons deux espèces de minerais très-pauvres, l'une presque entièrement composée d'oxyde de fer, et l'autre de quartz. Il ne serait pas convenable de les fondre séparément, car, au minerai riche en oxyde de fer, il faudrait ajouter du quartz comme fondant, et pour celui où domine le quartz, de l'oxyde de fer; tandis qu'en fondant ensemble les deux minerais, ils renferment le flux propre à chacun, qui permet d'extraire le cuivre contenu dans tous les deux. Cet exemple n'est pas arbitraire. Le fondeur qui dispose de minerais d'espèces différentes peut ainsi traiter avec avantage celle qui autrement n'aurait pas de valeur. Les exploitants de mines de cuivre feraient bien de peser ces considérations et de réfléchir avant d'engager à la légère un capital dans la construction d'une fonderie qui ne pourrait être alimentée que par une seule variété de minerai, provenant d'une exploitation unique. Nous n'entendons cependant pas affirmer qu'une seule espèce de minerai de cuivre ne puisse pas se fondre sans profit.

Les avantages que possède Swansea pour la fonte du cuivre sont partagés plus ou moins par d'autres localités des environs, telles que Neath et Llanelly. Les usines sont aussi très-bien placées sur la côte du Lancashire pour l'importation des minerais, pour l'exportation du cuivre à Liverpool et pour subvenir aux demandes importantes du Lancashire et du versant est du Yorkshire; mais on ne peut y obtenir le charbon à un aussi bas prix qu'à Swansea et dans le voisinage. Les fondeurs de Swansea ont d'ailleurs pris

l'habitude de répandre impunément dans l'atmosphère, par des cheminées relativement basses, des torrents d'épaisses fumées sulfureuses et arsenicales et de détruire la végétation à une distance considérable aux alentours; cette tolérance est devenue, par la force du temps, un droit qu'on n'accorderait pas facilement dans beaucoup d'autres parties du royaume. Mais les habitants de Swansea paraissent généralement habitués à ces émanations et supportent ce mal, si mal il y a, avec une résignation exemplaire.

DESCRIPTION DES PROCÉDÉS EMPLOYÉS DANS LES CORNOUAILLES POUR APPRÊTER ET ÉCHANTILLONNER LES MINERAIS

Ces procédés sont extraits de la description de M. Pearce, de l'institut royal de Truro.

Les minerais se composent principalement de pyrites de cuivre mélangées d'une petite quantité d'autres matières cuprifères, de pyrites de fer et d'autres substances constituant les filons métallifères. A leur sortie des puits, débouchant à 9 ou 10 mètres de la surface, les minerais sont amenés dans des wagons sur un palier voisin, d'où on les fait tomber sur deux rangs de grilles inclinées : ils se divisent ainsi en trois catégories ou dimensions, le *brut*, le *gros* et le *menu*, qui en facilitent la préparation.

Dans le premier rang, les barres qui séparent le minerai brut *(rock)* sont distantes de 0^{m} 10 ; et dans le second rang qui sépare le gros (*rough*) du menu ou fin (*small)*, elles sont écartées de 0^{m} 03 à 0^{m} 04.

Les minerais *bruts* sont brisés, par le procédé appelé *spalling*, en morceaux du poids de 400 à 500 grammes environ, à l'aide d'une petite masse ou marteau à deux mains, habituellement manœuvrée par des femmes qui trient avec soin le minerai du rebut. La partie la plus riche du minerai *(prills)* est envoyée, sans plus de préparation, au broyeur, composé de deux cylindres en fer tournant l'un sur l'autre ; ils sont mus, soit par l'eau, soit par la vapeur,

et le minerai qui les traverse se trouve réduit à des dimensions assez petites pour être passé sur un crible percé de trous de 3 centimètres carrés. La préparation du minerai se trouve alors complétée. On broie aussi et on fait passer à travers un crible percé de trous de 1 centimètre et demi environ, la partie la plus pauvre tirée du minerai *brut*, qui est appelée *dredge* et qui contient de 10 à 20 pour 100 de cuivre disséminé dans une masse de gangue. Ce minerai est alors prêt pour le criblage (*jigging*), qui a pour but la séparation du minerai de sa gangue. On le met dans un crible percé de trous de 2 à 4 millimètres et suspendu dans une large cuve pleine d'eau. On lui imprime un mouvement de va-et-vient au moyen d'un levier manœuvré par des femmes, ou par une machine à vapeur ou hydraulique; les parties plus légères ou le *stérile* montent à la surface, en raison de leur densité plus faible et sont enlevées avec une petite palette en bois. Le minerai qui passe à travers et celui qui reste sur le fond du crible sont alors prêts pour le marché.

Le *gros* produit sur la deuxième grille est placé sous un courant d'eau qui entraîne toutes les matières étrangères, de façon à pouvoir distinguer par la couleur du rebut ou du stérile, le minerai de cuivre que des femmes, assises près de l'auge, trient facilement à la main. Le minerai séparé par cette manipulation est divisé en deux classes : les *prills* et le *dredge*, qui sont traités par les méthodes précédemment décrites.

Les *menus* sont jetés sur un crible percé de trous de 3 centimètres carrés; les morceaux les plus grossiers, qui ne passent pas à travers, sont soumis au même traitement que le *gros*, et les morceaux fins ou petits, s'ils sont riches, se trouvent tout préparés pour le marché; mais s'ils sont pauvres, on les passe, avant de les échantillonner, à travers un crible percé de trous de 2 centimètres carrés.

Les *prills* et les *menus* mélangés soigneusement sont mis en un seul tas; le *dredge* forme habituellement un tas séparé. On subdivise alors le tas en 4 ou 6 lots plus petits ou *doles*, suivant le poids du

tas ; si ce poids dépasse 20 tonnes, on le divise en 6 *doles*, et en 4 seulement s'il est inférieur. Cette division se fait avec une *brouette*, mesure qui, entièrement remplie, pèse environ 75 kilogrammes. On compte avec soin le nombre de brouettes et le poids exact de l'une d'elles ; on arrive ainsi à estimer approximativement le poids total du tas destiné à la vente, et prêt à être échantillonné, ce qui se fait de la manière suivante :

Un agent de la Compagnie ou un échantillonneur se rend à la mine une quinzaine de jours environ avant l'époque fixée pour la vente, et choisit deux des *doles* du tas ; celles-ci, appelées *doles d'échantillonnage,* sont alors partagées en deux parties par une tranchée de 30 centimètres de largeur environ. L'échantillonneur fait tomber de chaque côté environ 50 kilogrammes, qu'il emporte à la halle d'échantillonnage, où ils sont mélangés avec soin. Une partie est passée, 13 ou 14 kilogrammes environ, à travers un crible fin ; l'essayeur les mélange de nouveau avec la main et il en met environ 700 grammes dans autant de petits sacs qu'il y a de compagnies (fonderies) — elles sont actuellement au nombre de 13 ; — il en remplit également un sac pour la mine. Ces échantillons sont adressés aux essayeurs des Compagnies, qui s'assurent par la voie sèche de la quantité de cuivre contenu dans l'échantillon transmis. D'après la teneur en cuvire constatée, les Compagnies fixent le prix, par tonne, qu'elles entendent offrir pour le tas désigné au prochain marché.

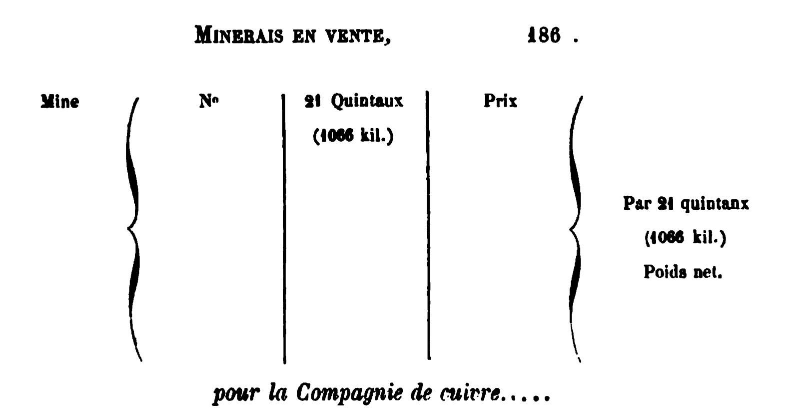
Vente des minerais de cuivre. — Dans le principe, les mineurs des Cornouailles traitaient directement et en particulier de la vente de leurs minerais ; suivant Price, on l'achetait à Bristol, à la fin du dix-septième siècle, au prix de 63 fr. à 100 fr. la tonne. Vers 1720, d'autres négociants de Bristol passèrent « un traité avec quelques-
« uns des principaux exploitants du Cornouailles, notamment avec
« M. Beauchamp, en s'engageant à acheter, à un prix modéré,
« pendant une période d'années, tous leurs produits ; on devait payer
« à celui-ci 125 fr. la tonne, tout le minerai d'une mine engagée
« pour 20 ans, tandis que celui des autres mineurs n'était acheté

« que 62 fr. 50 (1). » Vers 1730, un négociant du pays de Galles vint dans les Cornouailles et acheta, au prix de 6 livres 5 sh. argent comptant, 1400 tonnes de minerai de cuivre dont on n'avait offert d'abord que 4 livres 10 sh., et qui étaient restées quelques années sans être vendues; il acquit encore 900 tonnes à 7 livres la tonne. Dans l'espace de six mois, ce visiteur avait acheté 3000 tonnes, sur lesquelles, avant de quitter les Cornouailles, il gagna, dit Price, à très-peu de chose près 40 pour 100. Bientôt après, il fut convenu entre les mineurs et les fondeurs que ces derniers se réuniraient à des époques déterminées pour acheter les minerais proposés à la vente. Les agents des fondeurs se rassemblaient au lieu fixé dans ce but, et les mineurs choisissaient un représentant pour conduire l'opération. Chaque agent remettait un papier ou *bulletin* sur lequel étaient inscrits le nom du fondeur ou des compagnies et la somme offerte par eux. Les bulletins étaient alors lus à haute voix par le président, qui déclarait le minerai adjugé au plus offrant: sauf que dans les Cornouailles les résultats de l'enchère sont lus par un simple commis, le même procédé de vente s'exerce encore aujourd'hui à Swansea, Truro, Redruth, Pool et Camborne. La première vente de minerai sur bulletin eut lieu le 14 mai 1804, à Swansea, où l'on vendit 52 tonnes de minerai du pays de Galles nord (2). Lorsqu'un même prix est offert par deux ou plusieurs fondeurs pour le même tas de minerai, il est réparti également entre eux. Chaque fondeur possède des bulletins

(1) *Mineralogia*, p. 286. Nous avons principalement emprunté nos renseignements sur le commerce des minerais de cuivre, à cet ouvrage.

(2) Price rapporte aussi que, « dans les premiers temps, les mineurs faisaient préparer, proportionnellement à la quantité de minerai vendue par chacun, un dîner presque aussi splendide que le festin annuel de la Cité de Londres. » Tout récemment encore, le jour de marché à Swansea était célébré par un grand dîner; mais, maintenant, la vente a lieu de bonne heure et l'on n'y prend plus aucune espèce de rafraîchissements. Cependant, la *bonne vieille coutume* est encore maintenue dans les Cornouailles comme une institution sacrée, non pas par la volonté des mineurs qui défrayent toutes les dépenses de la *fête*, mais pour la satisfaction spéciale des agents des fondeurs qui, sans doute, comme d'autres philosophes, jugent prudent de tempérer les affaires par un peu de plaisir.

de vente imprimés à son nom, d'après ce spécimen adopté à Swansea.



pour la Compagnie de cuivre.....

Aussitôt après la vente, les résultats sont imprimés en forme de tableau et distribués. Un de ces tableaux publié à Swansea, en 1859, est reproduit pages 90 et 91.

Sous la rubrique « Rendement, » on remarque deux colonnes ; dans la première sont notés les résultats des essais faits pour le compte des vendeurs et sur lesquels il n'y a pas de secret à garder ; la seconde, laissée en blanc, est réservée pour l'inscription des essais des fondeurs dont les résultats sont tenus rigoureusement secrets. Les sommes soulignées dans les colonnes des acheteurs, indiquent les offres les plus élevées, et, par conséquent, le chiffre de vente du minerai.

On trouvera encore (p. 92 et 93) un tableau, donnant les résultats d'une vente de minerais de cuivre à Truro, où sont indiquées seulement quelques-unes des soumissions, le tableau original étant trop long pour être publié en entier.

Standard. — A l'avant-dernière colonne à droite on lit le mot *standard*, dont on se sert communément et qui est presque inintelligible pour quiconque ne s'occupe pas spécialement de la fonte du cuivre. Nous devons la notice suivante sur son origine et sa signification actuelle à M. Keates, qui désigne le *standard* comme la pierre d'achoppement du commerce de cuivre.

« Dans le principe, il ne se présentait qu'un petit nombre de fondeurs de cuivre et de mineurs ; les premiers avaient l'habitude de convenir avec les derniers d'acheter leurs minerais par périodes qui variaient de trois mois à un an, et de les payer suivant un prix *standard* déterminé ; ce prix était habituellement le prix de vente du cuivre. Ainsi, si le cuivre se vendait 3000 francs la tonne, le *standard* était fixé à ce taux ou à peu près. Sur ce prix ou *standard*, le mineur rendait au fondeur une certaine somme par tonne de minerai vendue (1) ; pendant nombre d'années *le prix de retour*, c'est ainsi qu'on l'appelait, était de 68 fr. 75 par tonne, bien qu'autrefois il fût plus élevé. Le mineur donnait encore au fondeur 1 quintal de minerai par tonne, pour couvrir le déchet provenant du transport du minerai de la mine aux fonderies ; le fondeur prélevait aussi un nombre variable de kilogrammes de minerai, pour compenser l'humidité du minerai ; la masse, en effet, était pesée *humide*, tandis que l'échantillon de l'essayeur était pesé *sec*. *Exemples*. — Supposons, d'après un marché fait, que le minerai pesé par le mineur consiste en deux tas, l'un de 50985 kil. renfermant 25 kil. d'eau par tonne ; l'autre de 40626 kil. renfermant 38 kil. d'eau ; dans le premier cas, la quantité de minerai *payé* est seulement de 49711 kil., et dans le second 39083 kil. Le premier tas rend à l'essai 10 1/2 pour 100 et le second 5 1/4 pour 100 de cuivre. Dans le premier tas, la valeur brute du cuivre par tonne de minerai sera de 315 fr., le prix du cuivre étant de 3000 fr. la tonne. Car 100 parties de cuivre (une tonne) : 3000 : : 105 : 315. Mais de cette valeur brute, il faut déduire le prix de retour. Ainsi : valeur brute du cuivre, 315 fr. ; prix de retour, 68 fr. 75 ; prix net de la tonne de minerai 246 fr. 25. On trouvera de la même façon que le prix net du second tas de minerai est de 88 fr. 75. Le mot *standard* est de cette façon simple et intelligible ; il ne signifie ni plus ni moins que *le prix du cuivre*.

(1) La tonne de minerai, dans le Cornouaille, est toujours de 2352 livres ou 21 quintaux, = 1066 kogil., à moins qu'elle ne soit spécifiée différemment.

MINERAIS DE CUIVRE ÉCHANTILLONNÉS LE 17 AOUT

MINES ou PROVENANCES.	21 quintaux	Rendement	1 Copper Miners' Cie.	2 Freeman and Cie	3 P. Grenfell and Sons.	4 Crown Copper Cie.	5 Sims, Willyams Nevill, Druce, and Cie	6 Vivian and Sons	7 Willyams Foster, and Cie
			L. s. d.	L. s. d.	L. s. d.	L. s. d.	L. s. d.	L. s. d.	L. s. d.
1 Cobre... *Augusta Schneider*	80	$13\frac{3}{8}$	12 0 0	11 18 0	12 6 0	12 0 0	12 7 0	12 10 0	12 1 0
2 ..	79	$13\frac{1}{4}$	12 0 0	11 18 0	12 6 0	12 0 0	12 11 0	12 9 0	12 2 0
3 ..	78	$13\frac{3}{8}$	12 0 0	11 18 0	12 6 0	12 7 0	12 7 0	12 8 0	12 10 0
4 ..	77	$13\frac{3}{8}$	12 5 0	12 0 0	12 8 0	12 7 0	12 1 0	12 10 0	12 10 6
5 ..	74	$13\frac{1}{2}$	12 9 6	12 0 0	12 11 0	12 0 0	12 1 0	12 10 0	12 2 0
6 ..	71	$13\frac{3}{4}$	12 9 0	12 11 6	12 11 0	12 0 0	12 1 0	12 10 0	12 2 0
7 *Leon Raymundo ex R. E.*	89	$12\frac{5}{8}$	11 18 0	11 15 0	11 18 0	11 17 0	11 11 0	12 1 0	12 0 0
8 Cuba........... *Mangosteen*	102	$13\frac{1}{8}$	11 4 6	11 5 0	11 7 0	11 0 0	11 2 0	11 10 0	11 3 0
9 ..	95	$12\frac{7}{8}$	11 0 0	11 7 0	11 5 0	10 17 0	10 15 0	11 4 0	11 0 0
10 ..	92	13	11 8 0	11 0 0	11 2 0	11 0 0	10 17 0	11 7 0	11 3 6
11 ..	60	$22\frac{5}{8}$	20 0 0	9 18 0	20 10 6	20 0 0	19 10 0	20 2 0	20 5 0
12 ..	4	$34\frac{1}{4}$	30 0 0	30 10 0	30 0 0	29 15 0	31 6 0	31 4 0	30 0 0
13 Précipité S. J. M.	4	$74\frac{1}{2}$	60 0 0	57 0 0	60 0 0	54 0 0	65 0 0	65 11 0	55 0 0
14 A. V. E.	4	$73\frac{1}{4}$	61 0 0	58 0 0	60 0 0	54 0 0	67 6 0	67 18 0	55 0 0
15 Parys.......... *Good intent*	151	$4\frac{3}{4}$	3 15 0	3 10 0	4 0 0	3 12 0	3 15 0	3 15 0	3 14 0
16 *Mary Hannah*	125	$4\frac{3}{4}$	3 15 0	3 10 0	4 1 0	3 12 0	3 15 0	3 15 0	3 14 0
17 Knockmahon *Sea Bird*	82	$10\frac{1}{8}$	9 0 0	9 0 0	9 10 0	9 8 0	9 5 0	9 12 0	9 10 0
18 ..	42	10	8 17 6	8 8 0	8 18 0	8 17 0	9 1 0	8 18 0	8 19 0
19 ..	41	$8\frac{7}{8}$	8 2 6	8 0 0	8 11 0	8 10 0	8 11 6	8 12 0	8 12 0
20 Bearhaven......... *Ilihies*	118	$9\frac{3}{8}$	8 0 0	7 15 0	8 0 0	8 5 0	7 17 0	8 4 0	8 7 0
21 Minerai espagnol. *Yarmouth*	110	11	6 0 0	6 0 0	6 6 0	6 2 0	6 6 0	6 14 0	6 4 0
22 ..	1	17	15 0 0	14 10 0	16 10 0	15 17 0	18 1 0	17 0 0	16 0 0
23 ..	2	31	25 0 0	24 10 0	26 0 0	24 17 0	27 10 0	26 0 0	25 0 0
24 Espagnol ..	12	$5\frac{1}{2}$	4 0 0	4 5 0	4 4 0	4 8 0	4 19 0	4 19 0	4 10 0
25 Wildberg......... *Sovereign*	7	$14\frac{3}{4}$	12 5 0	11 18 0	12 15 0	12 8 0	12 18 0	12 15 0	12 10 0
26 Minerais anglais et du Canada.	3	34	30 10 0	30 15 0	30 10 0	30 7 0	32 7 0	30 0 0	30 10 0
27 ..	2	$25\frac{1}{4}$	23 0 0	22 10 0	22 10 0	21 15 0	23 12 0	23 0 0	22 0 0
28 ..	2	$36\frac{1}{2}$	23 0 0	31 10 0	31 10 0	30 18 0	33 6 0	32 0 0	31 0 0
29 de l'Australie.... *H. Southan*	3	$59\frac{1}{2}$	52 10 0	50 0 0	50 0 0	55 0 0	55 1 0	54 18 0	55 10 0
	1610								
Achat de chaque Compagnie. .			92	93	410		130	324½	293½

ET VENDUS LE 6 SEPTEMBRE 1859, A SWANSEA

	10 Mason and Elkington	11 P. Bankart	12 Charles Lambert	13 Raven-head Copper Cie.	14 Briton-ferry Copper Cie.	Excédant.	Montant de chaque tas.	Total pour chaque Mine
d.	L. s. d.	L. s. d.	L. s. d.	L. s. d.	L. s. d.	s. d.	L. s. d.	L. s. d.
0	12 0 0	12 11 6	12 0 0	12 0 0	11 15 0	1 6	1006 0 0	
0	12 0 0	12 9 6	12 0 0	12 0 0	11 15 0	1 6	991 9 0	
0	12 0 0	12 2 6	12 0 0	12 0 0	11 15 0	2 0	975 0 0	
0	12 5 0	12 5 6	12 6 0	12 0 0	12 0 0	0 6	964 8 6	
0	12 5 0	12 5 6	12 6 0	12 0 0	12 0 0	1 0	928 14 0	
0	12 5 0	12 5 6	12 12 0	12 0 0	12 0 0	0 6	894 12 0	
0	11 13 0	12 2 6	11 11 0	11 10 0	11 0 0	1 0	1063 11 6	6843 15 0
0	11 7 0	11 5 6	11 7 0	11 0 0	11 5 0	3 0	1173 0 0	
0	11 0 0	11 3 6	10 14 0	10 12 0	11 5 0	2 0	1078 5 0	
0	11 2 0	10 13 6	10 14 0	10 15 0	11 5 0	1 0	1048 16 0	
0	19 9 0	20 1 6	19 0 0	19 12 0	18 10 0	5 6	1231 10 0	
0	29 18 0	30 15 6	29 0 0	30 10 0	31 17 6	11 6	127 10 0	
0	30 0 0	63 13 6	60 0 0	60 0 0	64 19 6	2 6	262 14 0	
0	30 0 0	66 13 6	60 0 0	62 0 0	67 9 0	9 0	271 12 0	5193 7 0
0	3 10 0	3 17 6	3 18 0	3 8 0	3 5 0	2 0	604 0 0	
0	3 10 0	3 12 6	3 17 0	3 8 0	3 5 0	4 0	506 5 0	1110 5 0
0	9 5 0	9 5 6	9 5 0	9 0 0	9 0 0	2 0	787 4 0	
0	8 12 0	8 7 6	8 12 0	8 5 0	8 3 0	2 0	380 2 0	
0	8 5 0	8 0 0	8 6 0	7 18 0	7 10 0	..	352 12 0	1519 18 0
0	7 15 0	8 6 6	7 15 0	.....	7 15 0	0 6		985 6 0
0	6 8 0	6 5 6	.....	.....	6 0 0	6 0	737 0 0	
0	16 0 0	15 10 6	.....	.....	16 0 0	21 0	18 1 0	
0	24 0 0	25 12 6	.....	.....	23 10 0	30 0	55 0 0	810 1 0
0	.....	4 10 6	.....	.....	3 10 0	..		59 8 0
0	.....	11 10 6	.....	.....	13 0 6	2 6		91 3 6
0	29 10 0	31 16 6	.....	.....	32 11 6	4 6	97 14 6	
0	21 10 0	22 16 6	.....	.....	21 0 0	8 0	48 0 0	
0	30 0 0	32 16 6	.....	.....	33 16 6	7 6	67 7 0	213 1 6
0	53 13 6	54 17 6	.....	.....	33 0 0	10 0		168 0 0
		84	71		21			16994 5 0

MINERAIS DE CUIVRE

à vendre le 20 septembre 1859

		21 quintaux
1	Cobre *Augusta Schneider*	32
2	. .	3
3	*Acis*	85
4	. .	12
5	*Slain's Castle*	105
6	. .	1[illegible]4
7	. .	91
8	. .	64
9	. .	63
10	. .	61
11	. .	59
12	. .	54
13	. .	40
14	. .	9
15	. .	6
16	*Hampshire*	106
17	. .	86
18	Bearhaven.............	118
19		110
20		103
21		70
22	Parys....	116
23		115
24	Knockmahon............	8
25		50
26		49
27	Espagne....... *Yarmouth*	85
28	Worthing Mine.....*Irene*	54
27	*Eclipse*	8
30	*Liberty*	14
31		8
32	Santander........*Amitie*	70
33	Walwich Bay......*Athens*	57
34	Minerais Grillés..*Express*	57
35	Scories de cuivre *Liberty*	32
36		10
37	Namaqua *Cheshire Witch*	8
38	Anglais et du Canada	2
39	Divers.................	29
		2121

MINERAIS DE CUIVRE ÉCHANTILLONNÉS LE 24 OCTOB

MINES	21 quintaux	1 Mines' Royal Cie.	2 Vivian and Sons	3 Freeman and Cie.	4 P. Grenfell and Sons	5 Williams' Crown Copper Cie.	6 Sims, Willyams and Cie.	7 Williams, Foster, and Cie.	8 English and australian Copper Cie.	9 Mas… and Elkinton
		L.s.d.	L.s.d.	L.s.d.	L. s. d.	L.s.d.	L.s.d.	L.s.d.	L.s.d.	L.s.d
WHEAL BULLER	155	5 4 0	6 2 0	6 7 6	6 6 6	6 2 0	6 4 6	6 4 6	6 9 0	6 6
	113	4 8 0	4 6 6	4 2 6	4 9 6	4 3 0	4 7 0	4 5 6	4 0 0	4 5
	86	5 9 6	6 11 0	6 4 0	6 12 0	6 3 0	6 7 6	6 5 6	6 9 0	6 14
	80	4 18 6	4 16 6	4 14 0	5 1 0	4 14 0	4 16 6	4 16 6	5 0 0	5 2
	79	5 4 0	6 2 0	5 18 0	6 9 0	6 0 0	6 5 0	6 1 6	6 0 0	6 6
	75	4 13 0	5 13 6	5 7 0	5 17 6	5 11 0	5 12 0	5 13 0	5 5 0	5 15
	74	3 9 0	4 8 6	4 11 6	4 14 6	4 4 0	4 7 0	4 6 6	4 10 0	4 5
	59	2 14 0	3 10 0	3 7 0	3 14 0	3 7 0	3 11 6	3 9 6	3 3 0	3 4
	52	2 0 0	2 14 0	2 11 0	2 15 6	2 11 0	2 12 6	2 13 0	2 10 0	2 10
814	38	6 10 0	7 11 0	7 17 0	7 18 0	7 10 0	7 8 0	7 12 6	7 16 6	7 10
WEST WHEAL BASSET	78	3 0 0	3 17 0	3 11 0	3 18 6	3 9 0	4 0 6	3 10 0	3 8 0	3 18
(On a omis les détails des mines suivantes pour économiser l'espace.)	66	4 11 6	4 11 6	4 5 0	4 7 6	4 4 0	4 9 0	4 4 0	4 0 0	4 5
	65	7 18 6	7 19 6	7 12 0	8 0 0	7 10 0	7 15 6	7 11 0	8 2 0	8 0
	63	6 9 0	7 15 0	7 17 6	7 15 0	7 5 0	7 15 6	7 5 0	7 17 0	7 10
	62	4 10 0	5 10 6	5 4 0	5 14 6	5 3 0	5 8 4	5 4 0	5 2 0	5 12
606	26	7 17 6	8 3 0	8 5 6	8 5 6	7 12 0	6 7 0	7 13 0	7 17 0	8 0
CARN BREA	526	....	....	....	......	....	....	....	....	....
NORTH BASSES	416	....	....	....	......	....	....	....	....	....
PAR CONSOLS	370	....	....	....	......	....	....	....	....	....
ALFRED CONSOLS	279	....	....	....	......	....	....	....	....	....
HALAMANING	245	....	....	....	......	....	....	....	....	....
ROSEWARNE UNITED MINES	233	....	....	....	......	....	....	....	....	....
GREAT WHEAL ALFRED	180	....	....	....	......	....	....	....	....	....
CLYJAH AND WENWORTH	160	....	....	....	......	....	....	....	....	....
LEVANT	150	....	....	....	......	....	....	....	....	....
SOUTH CRENVER	134	....	....	....	......	....	....	....	....	....
BOLLING WELL	115	....	....	....	......	....	....	....	....	....
WEST ALFRED CONSOLS	101	....	....	....	......	....	....	....	....	....
WEST FOWEY CONSOLS	97	....	....	....	......	....	....	....	....	....
TRELOWETH	79	....	....	....	......	....	....	....	....	....
COOK'S KITCHEN	74	....	....	....	......	....	....	....	....	....
BOTALLACK	71	....	....	....	......	....	....	....	....	....
TRENOW CONSOLS	64	....	....	....	......	....	....	....	....	....
WHEAL FRIENDSHIP	55	....	....	....	......	....	....	....	....	....
WHEAL MARGERY	52	....	....	....	......	....	....	....	....	....
WHEAL AGAR	34	....	....	....	......	....	....	....	....	....
PROVIDENCE MINES	25	....	....	....	......	....	....	....	....	....
WHEAL TREBARVAH	19	....	....	....	......	....	....	....	....	....
BRITISH ARSENIC	18	....	....	....	......	....	....	....	....	....
WHEAL TRENWITH	16	....	....	....	......	....	....	....	....	....
WHEAL TREFUSIS	16	....	....	....	......	....	....	....	....	....
CAMBORNE CONSOLS	16	....	....	....	......	....	....	....	....	....
EAST WHEAL VOR	12	....	....	....	......	....	....	....	....	....
WHEAL HENDER	11	....	....	....	......	....	....	....	....	....
GREAT WHEAL FORTUNE	10	....	....	....	......	....	....	....	....	....
TRUTHALL	9	....	....	....	......	....	....	....	....	....
WHEAL CUPID	9	....	....	....	......	....	....	....	....	....
Achat de chaque Compagnie...		263 17½	547½	342	1216 17½	48	466½	583½	406⅓	445½

VENDUS A TABB'S HÔTEL, A REDRUTH, LE 8 NOVEMBRE 1855

10 re- ick nk- rt	11 Copper Mi-ners' Cie.*	Excé-dant	Montant de chaque tas.	Montant de chaque Mine	Rende-ment de chaque tas.	Standard pour chaque tas.
s.d.	L.s.d.	s.d.	L. s. d.	L. s. d.		
5 6	6 0 0	1 6	999 15 0	......		
8 6	4 10 0	0 6	308 10 0	......		
6 6	6 14 6	..	578 7 0	......		
2 6	4 18 0	..	410 0 0	......		
4 6	6 8 0	1 0	509 11 0	......		
3 6	3 12 6	2 6	440 12 6	......		
4 6	4 5 0	3 0	449 13 0	......		
2 6	3 11 6	1 6	218 6 0	......		
1 6	2 5 0	1 6	144 6 0	......		
8 6	7 12 0	1 0	300 4 0	4439 4 6		
1 6	3 10 0	2 0	313 19 0	......		
1 6	4 7 6	..	301 19 0	......		
19 6	8 0 0	2 0	526 10 0	......		
0 6	7 13 0	0 6	496 2 6	......		
19 6	3 10 6	2 6	354 19 0	......		
0 6	8 3 6	2 0	215 3 0	3716 7 0		
...	....	..	......	3083 3 6		
...	....	..	......	3946 6 6		
...	....	..	......	3922 19 0		
...	....	..	......	2197 0 0		
...	....	..	......	1617 0 0		
...	....	..	......	2541 12 0		
...	....	..	......	877 3 6		
...	....	..	......	973 2 6		
...	....	..	......	915 1 6		
...	....	..	......	418 19 0		
...	....	..	......	661 0 0		
...	....	..	......	262 10 6		
...	....	..	......	940 18 0		
...	....	..	......	320 12 0		
...	....	..	......	191 18 0		
...	....	..	......	649 6 0		
...	....	..	......	290 2 6		
...	....	..	......	273 1 6		
...	....	..	......	401 14 0		
...	....	..	......	199 8 0		
...	....	..	......	76 17 6		
...	....	..	......	131 5 6		
...	....	..	......	7 10 0		
...	....	..	......	119 8 0		
...	....	..	......	106 0 0		
...	....	..	......	68 4 0		
...	....	..	......	35 2 0		
...	....	..	......	139 14 0		
...	....	..	......	180 3 6		
...	....	..	......	51 19 6		
...	....	..	......	64 2 6		
21	364½					

MOYENNE du Standard et du rendement, quantité de minerais, etc., etc

Standard et rendement :
L. 141 11 0
$6\frac{3}{4}$.

Prix moyen pour 21 quintaux :
L. 6.5.6.

Quantité de minerai :
5013.

Quantité de cuivre fin :
336 tonnes 9 quint.

Somme d'argent :
L. 83842.5.6

Achat de chaque Compagnie

N°.	L.	s.	d.
1	2048	12	8
2	4469	11	0
3	2558	10	0
4	5862	18	8
5	300	8	3
6	3764	11	6
7	5641	17	3
8	2988	11	2
9	2698	11	6
10	1287	2	6
11	2221	11	0

Standard et rendement de la dernière vente :
L. 138 1 0
$7\frac{7}{8}$.

Standard et rendement de la vente correspondante le mois dernier :
L. 142 19 0
7.

PAS DE VENTE

JEUDI 15 NOVEMBRE 1855.

MINERAIS DE CUIVRE

en vente pour le jeudi 22 novembre, au Royal Hôtel Truro.

MINES

Devon great Consols	1785
Phœnix Mines	641
West Caradon	250
Hingston Downs	250
Wheal Arthur	178
Bedford United Mines	162
Wheal Friendship	159
Sortridge Consols	148
Collacombe	133
South Bedfort	90
Wheal Zion	58
Baikwell's Ore	47
Hawk Moor	40
Wheal Langford	35
Wheal Crebor	25
Lady Bertha	22
Great Polgooth	15
Total 21 q.	4038

Les sources du gain du fondeur résident : 1° dans les soins qu'il met à transporter ses minerais de la mine à son usine, de manière à perdre le moins possible sur le quintal de minerai qu'il reçoit gratuitement en sus de chaque tonne ; 2° dans les 68 fr. 75 du prix de retour qu'il peut ne pas dépenser dans le traitement ; 3° enfin, dans l'*excédant*, c'est-à-dire dans la quantité de cuivre que le traitement peut fournir au delà de la teneur constatée par l'essayeur, ce qui dépend naturellement tout autant de l'habileté de l'essayeur que de l'expérience du fondeur.

Dans l'origine, les minerais de cuivre étaient préparés de façon à donner un rendement uniforme de 9 à 12 pour 100, et, *quel que fût le produit*, le prix ne variait pas. Peu à peu, des différences s'introduisirent dans la préparation ; on vendait des minerais qui rendaient 15 pour 100 et d'autres 5 pour 100. Mais le fondeur plus habile ou plus *fin* comprit qu'il valait mieux acheter ceux à la teneur de 5 pour 100 et refuser les autres, parce que la fonte d'une tonne de minerai à 5 pour 100 diminuait moins son bénéfice de 68 fr. 75, que celle d'une tonne à 15 pour 100 (1). La manière la plus simple de remédier à cet inconvénient aurait consisté dans la création d'une échelle variable de prix de retour, au lieu de conserver des prix invariables, le *standard* variant avec le produit des minerais. Ainsi le cuivre étant à 3000 fr., on a fixé le standard à 2875 fr. ou 3250 fr. Le mot *standard* perd ainsi la signification simple et précise qu'il avait d'abord. La concurrence augmentant, les procédés se perfectionnant, le transport, le frêt, le combustible, etc., devinrent à meilleur marché ; mais le prix de retour resta le même, et répondit de moins en moins au rendement variable des minerais.

Un exemple de ce qui se passe actuellement sur le marché expliquera parfaitement la chose. Choisissons dans une vente de 3000 ou 4000 tonnes de minerais, dont le rendement varie de 4 à 20 pour 100, les lots suivants avec les prix de vente :

(1) Le père de feu Vivian fut, dit-on, le premier à reconnaître l'importance commerciale de ce fait.

		Francs	
100 tonnes à 5 pour 100, produisent	....	115	
— 8 — —	....	201	25
— 12 — —	....	322	50
— 16 — —	....	435	
— 20 — —	....	543	75

Le fondeur ne fixe plus, comme autrefois, le standard du cuivre d'accord avec le mineur, mais il étudie toutes les circonstances; il connaît le prix du transport et du frêt qu'il doit supporter pour chaque tas; il sait de quelle sorte de minerai il manque, qu'un lot fond facilement, un autre avec plus de difficulté, qu'un troisième donne du bon cuivre, un quatrième du mauvais, ainsi de suite; et enfin, il s'assure qu'il a acheté les 5 lots indiqués aux prix fixés. Dès que ces prix sont connus dans la salle de vente, les commis des mineurs et des fondeurs calculent le standard de la manière suivante :

	Francs	
Prix du minerai à 5 pour 100.............. ...	115	
Ajoutant le prix de retour......................	68	75
	183	75

Mais cette somme se rapporte à la *tonne de minerai*, ou à 5 pour 100 de la tonne *de cuivre*, de sorte que le standard de la tonne de cuivre sera 183, 75 × 20 = 3675 fr.; ou encore :

	Francs	
Prix du minerai à 20 pour 100 de produit......	543	75
Ajoutant le prix de retour....................	68	75
	612	50

Ce total multiplié par 5 donne le *standard* de 3062 fr. 50. Ainsi, le *standard se déduit maintenant du prix ;* et *le prix ne se déduit plus du standard comme autrefois.* Aujourd'hui l'acheteur fait son offre sans s'occuper du *standard.* Quand le marché est fini, on détermine le *rendement moyen* de tous les tas en même temps que le *standard moyen.* En prenant les 5 lots énumérés, le rendement moyen est à peu près 12 3/16 et le *standard* 3305 fr. La seule

utilité de ce standard c'est qu'il sert de terme de comparaison pour le prix auquel le cuivre contenu dans le minerai a été vendu. Par exemple, au lieu de dire : la semaine dernière les minerais 5 pour 100 ont été vendus tel prix, et cette semaine tel autre, on dira : le *standard* a baissé de 50 fr. ou il a monté de 100 fr., suivant le cas.

Liste des fondeurs de cuivre en Angleterre et dans le pays de Galles

M. Keates a dressé la liste suivante des fondeurs en juillet 1861 :

PROPRIÉTAIRES	NOMS DES USINES	LOCALITÉS
Pascoe Grenfell et fils..........	Middle Bank............	Swansea.
Id.	Upper Bank............	Id.
Vivian et fils....................	Hafod..................	Id.
Id.	Taibach................	Aberavon.
Williams, Foster, et Cie..........	Morfa..................	Swansea.
Id.	Landore................	Id.
Id.	Rose...................	Id.
Id.	Crown..................	Neath.
Sims, Willyams, et Cie...........	Llanelly................	Près de Llanelly.
Copper Miners' Compagnie.......	Cwmavon...............	Aberavon.
Mona Mining Compagnie.........	Mona...................	Amlwch.
Keys et fils.....................	Wisthon................	Cheadle.
British et Foreign Compagnie..... Newton, Keates, et Cie...........	Parr....................	St. Helen's, Liverpool.
Newton, Keates, et Cie..........	Sutton..................	Id.
Bibby fils et Cie.................	Ravenhead.............	Id.
Mason and Elkington............	Pembrey................	Près de Llanelly.
Charles Lambert................	Port Tennant............	Swansea.
Id. ....?........	Widnes Dock...........	Liverpool.
Frederick Bankart...............	Red Jacket.............	Neath.
Sweetland, Tuttle, et Cie........	Britonferry.............	Id.
Vivian and Williams.............	White Rock.............	Swansea.
Williams and Vivians et consorts.	Mines Royal (1).........	Neath.
James Radley....................	Pocket Nook...........	St. Helen's, Liverpool.
Bold Copper Compagnie.........	Bold....................	Id.

(1) Compagnie constituée par charte royale sous le règne de Jacques Ier, en 1564.

Association des fondeurs de cuivre. — La moitié environ des Compagnies de fondeurs, ont formé un syndicat qui s'assemble toutes les semaines; chacun y présente les résultats des essais des minerais dont la vente est annoncée. Les essayeurs les comparent et combinent une liste uniforme de teneurs; c'est sur ce bulletin arrêté d'un commun accord que les fondeurs sont censés baser leurs offres. Mais il peut ne pas en être ainsi. En effet, supposé que la teneur d'un lot particulier de minerai ait été fixé à 9 1/4 par l'essayeur attitré d'une compagnie, tandis qu'elle est comptée à 9 pour 100 seulement sur le bulletin commun, la compagnie soumissionnera vraisemblablement à raison de 9 1/8, et *vice versa.* C'est un grand avantage, dit-on, d'être admis à la réunion des essayeurs, parce que l'erreur d'un essayeur peut être plus sûrement découverte et corrigée. Les fondeurs et les essayeurs de cette association cherchent à garder le plus profond silence sur le bulletin commun et s'engagent à ne divulguer à personne aucune de leurs opérations. Les compagnies ont sans doute le droit de faire cette association, mais est-il prudent de leur part d'affecter tant de mystère et de défendre la publication du bulletin après la vente? Le secret engendre les soupçons, et l'on est naturellement disposé à croire que les faits tenus cachés ne peuvent pas supporter le grand jour. Aussi beaucoup de mineurs pensent, à tort peut-être, que toutes les manœuvres secrètes des fondeurs associés ne tendent qu'à abaisser le prix des minerais.

Nous avons la conviction intime que si le bulletin était publié en temps voulu, après la vente, tous les soupçons disparaîtraient, et que cette publicité serait plutôt à l'avantage qu'au préjudice du syndicat. On a prétendu qu'en rédigeant le bulletin, on prenait seulement les teneurs les moins élevées, sans recourir à la moyenne de *tous les rendements;* ce bruit ne paraît pas bien fondé, ainsi qu'on le verra dans le chapitre des essais. Toutefois on assure en confidence que, dans certaines occasions, il y a eu de bonnes raisons pour contester les teneurs inscrites sur le bulletin. L'anecdote suivante, prise à bonne source, confirme assez cette opi-

nion. Il y a quelques années, un essayeur d'une grande expérience fit l'essai d'un minerai riche et trouva qu'il contenait de 30 à 40 pour 100 de cuivre : cette teneur dépassait de 5 pour 100 celle portée au bulletin. Le jour du marché, ce lot fut mis en vente, et à cause de la différence qui vint à être connue, on proposa de le retirer. Quelques-uns des fondeurs présents combattirent cette proposition en alléguant que les essais des essayeurs réunis ne pouvaient tous être faux, alors que celui d'un seul essayeur serait juste. A ce moment, le directeur d'une des usines à cuivre se leva, et avoua avec un courage qui lui fit honneur, que son essai particulier était de 4 1/2 pour 100 plus élevé que celui du bulletin. La question fut tranchée et la vente ajournée. Plus tard, ce minerai fut vendu au prix correspondant à la teneur plus élevée constatée par l'essayeur isolé. Ce fait prouve simplement que le bulletin n'est pas toujours infaillible.

MINERAIS DE CUIVRE

Sous ce titre, nous nous proposons d'énumérer les différentes espèces minérales soumises au traitement métallurgique, ainsi que leur composition ; mais, pour ce qui concerne leurs caractères physiques, le lecteur voudra bien se reporter à un ouvrage spécial de minéralogie (1).

1. *Cuivre natif.* — Il entre fréquemment comme partie intégrante de certains minerais de cuivre. On le trouve répandu en grains isolés, sous forme de lamelles minces, en morceaux dendritiques, ou bien en masses compactes, quelquefois de grandes dimensions. En brisant des morceaux de minerai, on y découvre parfois un noyau métallique, recouvert successivement d'oxyde rouge et de car-

(1) Voir, entr' autres, *Minéralogie* de Phillips éditée par Brooke et Miller in-8., Londres, 1852. *Système de minéralogie*, par James D. Dana, 2 vol. Londres et New-York, 1854. Naumann, *Eléments de minéralogie*, in-8, Leipzig, 1846. Dufrenoy, *Traité de minéralogie*, 4 vol. in-8. Descloizeaux, *Manuel de minéralogie* 2 vol. in-8, Paris, 1865, chez Dunod.



bonate de cuivre. Les plus riches dépôts de cuivre natif connus sont ceux du lac Supérieur, dans l'Amérique du nord. D'après le professeur Brush, de Yal Collége, Etats-Unis, on avait retiré en 1858 6000 tonnes de cuivre natif du lac Supérieur. M. Petherick, ingénieur des mines, bien connu, rapporte qu'à Minnesota, quarante hommes furent occupés en 1854, pendant douze mois, à couper un seul bloc de cuivre natif pesant environ 500 tonnes!

On croit que le cuivre natif est généralement très-pur, mais c'est qu'on ne l'a pas analysé bien souvent. L'essai rapporté à la page 72 démontre qu'il n'est pas absolument pur. Le cuivre natif du lac Supérieur est, en quelques endroits, curieusement mélangé, mais non combiné avec de l'argent natif. M. Hautefeuille en a analysé un échantillon qui contenait à la fois de l'argent et du mercure. Voici les résultats de cette analyse (1) :

Cuivre, 69,280; argent, 5,453; mercure, 0,019; gangue, 25,248.

Une quantité considérable de minerai du Chili est importée à Swansea sous le nom de *sable de cuivre* ou *corocoro*; il se compose de 60 à 85 pour 100 de cuivre métallique en grains, mélangé de quartz.

Le cuivre natif est en général remarquable par sa ténacité. M. Morgan, de l'usine d'Hafod, affirme que le cuivre le plus tenace qu'il ait jamais rencontré était un morceau de cuivre natif du Chili, de 1 centimètre environ d'épaisseur; il le plia 48 fois sur lui-même avant de le rompre.

2. *Oxyde rouge de cuivre* ou *cuivre oxydulé*, Cu^2O. — Quand il est pur, il contient 88,78 pour 100 de cuivre. Il se rencontre dans les minerais du Cornouailles, de l'Amérique du Sud et surtout de l'Australie.

3. *Oxyde noir de cuivre*, CuO. — Quand il est pur, il contient 79,82 pour 100 de cuivre. Tel qu'on le retire des mines, il est souvent très-impur. On le trouve au lac Supérieur.

(1) *Uebersicht*, Kenngott, 1860, page 108.

4. *Carbonate vert de cuivre*, ou *malachite*, CuO, CO^2 + CuO, HO. — Pur, il contient 57,33 pour 100 de cuivre. Il est fréquemment associé aux minerais de cuivre. On en a importé des quantités considérables de l'Australie du sud. Les analyses de ce minéral provenant de différentes localités n'ont pas fait connaître dans sa composition d'autres corps que l'oxyde de cuivre, l'acide carbonique et l'eau.

5. *Carbonate bleu de cuivre* ou *azurite*, 2CuO, CO^2 + CuO, HO. — A l'état de pureté, il contient 55,16 pour 100 de cuivre. On retirait autrefois de Chessy, près de Lyon, en France, une quantité considérable de ce minerai; depuis on l'a importé de l'Australie méridionale, mélangé avec du carbonate vert. Les analyses qui ont été publiées sembleraient prouver que, comme le carbonate, il ne contient pas de matières étrangères. Il est utile à ce propos de rappeler que d'ordinaire les minéralogistes choisissent pour les analyser les spécimens de la plus grande pureté. Bien que des espèces minérales soient pures par elles-mêmes, elles peuvent cependant encore être associées, dans le traitement du cuivre de qualité inférieure, à d'autres substances. Ainsi l'on nous a assuré que les carbonates de Kanmantoo, en Australie, renferment de l'antimoine et du bismuth. Généralement, le cuivre dû au traitement des carbonates est de qualité supérieure.

6. *Cuivre sulfuré*, *vitreux* ou *gris*, Cu^2S, — Quand il est pur, il contient 79,79 pour 100, soit environ les 4/5 de son poids de cuivre. On le trouve fréquemment dans les Cornouailles. Sur neuf analyses rapportées par Rammelsberg (1), le fer paraît être un des constituants, en quantité de 0,5 à 3,33 pour 100.

7. *Cuivre pourpre* ou *panaché*, $3Cu^2S + F^2S^3$. — A l'état de pureté, il contient 55,54 pour 100 de cuivre. On le trouve ordinairement disséminé sous forme de masse et très-rarement cristallisé. Rammelsberg a classé les variétés de cuivre panaché suivant la proportion de cuivre qu'elles contiennent; dans la 1re catégorie,

(1) *Handbuch der mineral chemie* (Manuel de chimie minérale), 1860, p. 50.

le cuivre varie de 56 à 58 pour 100; dans la 2e, de 60 à 64 pour 100; et dans la 3e, il est fixé à 70 pour 100. Les analyses suivantes (1) donnent des exemples de chacune de ces catégories :

	1re Classe		2e Classe		3e Classe	
	1	2	3	4	5	6
Cuivre.	56 76	56 10	60 80	61 07	69 72	70 0
Fer.	14 84	17 36	13 67	14 00	7 54	7 0
Soufre.	28 24	25 80	25 46	23 75	22 65	22 3
	99 84	99 26	99 93	98 82	99 91	99 3

N° 1, de la mine de Condurrow, à Camborne, dans les Cornouailles, analysé par Plattner. N° 2, de Suède, par Plattner. N° 3, de Coquimbo, Chili, par Böcking. N° 4, de Killarney, Irlande, par Philipps. N° 5, de Eisleben, Prusse, par Plattner. N° 6, de Toscane, par Berthier.

La composition atomique de quelques-uns de ces minéraux n'a pas été déterminée d'une manière satisfaisante.

8. *Cuivre pyriteux*, ou *minerai de cuivre jaune*. — $Cu^2 S + Fe^2 S^3$ ou, comme on l'exprimait d'abord, $Cu S + Fe S$. Pur, il contient 34,81 pour 100 de cuivre. C'est le minerai le plus abondant. On en fait une grande importation des Cornouailles, du Devonshire, de Cuba et de l'Amérique du sud. Une mine de Toscane en produit de magnifiques spécimens. Dans huit analyses de ce minéral rapportées par Rammelsberg, on n'y mentionne la présence d'aucune matière étrangère, excepté un peu de quartz. Dans le minerai extrait des mines de Fowey Consols, dans les Cornouailles, où le cuivre existe à l'état pyriteux, on y trouve en petite quantité du nickel et de l'argent; mais on ignore s'ils existent réellement dans les pyrites de cuivre. Dans les minerais qui contiennent ce métal, on trouve fréquemment en grande quantité de la pyrite de fer.

9. *Cuivre gris* ou *fahlerz*. — Ce minerai se trouve dans beau-

(1) *Op. cit.* p. 113.

coup de localités: il est très-complexe et d'une composition très-variable. Il peut se diviser en trois classes principales, dont voici quelques exemples (1).

1. MINERAIS DE CUIVRE GRIS ANTIMONIEUX.

	1	2	3	4
Cuivre	30 47	34 48	37 11	37 95
Antimoine	26 56	28 24	25 97	28 78
Argent	10 48	4 97	1 09	0 67
Fer	3 52	2 27	4 42	2 24
Zinc	3 39	5 55	5 02	2 52
Plomb	0 78	...	0 54	...
Soufre	24 80	24 73	23 76	25 82
	100 00	100 24	97 91	97 98

N° 1, de Neudorf, Harz, par Rammelsberg. N° 2, de Clausthal, par H. Rose. N° 3, de Durango, Mexique, par C. Bromeis; il resta 0,47 de matière non décomposée. N° 4, de Goslar, Harz, par Rammelsberg.

2. MINERAIS DE CUIVRE GRIS ARSÉNIEUX.

	1	2	3	4
Cuivre	47 70	51 62	41 07	42 60
Arsenic	12 46	19 03	18 87	19 01
Fer	9 75	1 95	2 22	9 21
Zinc	...	...	8 89	...
Plomb	...	...	0 34	...
Soufre	30 25	26 61	28 11	29 18
	100 16	99 21	99 50	100 00

N° 1, Tennantite, de la mine de Tresavean, à Redruth, dans les Cornouailles, par Phillips. N° 2, Tennantite, de la même localité, par Rammelsberg. N° 3, de la mine du Prophète Jonas, à Freyberg, par Plattner. N° 4, Modum, en Norwége, par Fearnley.

(1) Rammelsberg, *op. cit.*, pages 86 et suivantes.

3. MINERAIS DE CUIVRE GRIS CONTENANT DE L'ANTIMOINE ET DE L'ARSENIC.

	1	2	3	4	5	6
Cuivre..................	38 42	37 98	39 18	40 57	38 63	30 73
Antimoine..............	25 27	23 94	23 66	21 17	16 52	17 76
Arsenic.................	2 26	2 88	4 40	2 12	7 21	11 55
Argent	0 83	0 62	...	0 56	2 37	10 53
Fer	1 52	0 86	6 99	2 92	4 89	1 42
Zinc.....................	6 85	7 29	...	5 07	2 76	2 53
Soufre..................	25 03	25 77	25 64	26 10	26 33	25 48
	100 18	99 34	99 87	99 11	98 71	100 00

N° 1, de la mine Aurora, près de Dillenburg, par H. Rose; ce minéral donne une trace rouge. N° 2, de Kapnik, en Hongrie, par H. Rose; trace rouge. N° 3, de Cornouailles, par Wittstein. N° 4, de Beresow, en Sibérie, par Löwe; les 0,56 d'argent contenaient quelque peu de gangue. N° 5, de Gersdorf, à Freiberg, par H. Rose; trace noire. N° 6, de la Caroline du Nord (États-Unis), par Genth; traces rouge-brun.

On a trouvé des cuivres gris renfermant du mercure, en Hongrie, dans le Tyrol et la Toscane (1). Sur onze analyses rapportées par Rammelsberg, le mercure varie de 0,52 à 17,27 pour 100. On a beaucoup écrit sur la constitution atomique du cuivre gris, et on a proposé des formules nombreuses et compliquées; mais jusqu'à ce que nous connaissions mieux ce qu'on appelle la matière étrangère, ou ce que d'autres minéralogistes nomment la gangue, il est probable qu'on ne pourra pas en donner des formules satisfaisantes.

10. *Chrysocole.* — C'est essentiellement un silicate de protoxyde de cuivre hydraté. On en admet deux espèces ayant pour formule $3\,CuO, 2\,SiO^3 + 6\,HO$ (2) et $2\,CuO, SiO^3 + 3\,HO$: il est à pré-

(1) Rammelsberg, *op. cit.*, p. 89.
(2) *Ibid., op. cit.*, p. 551.

sumer que les deux sont confondus sous le terme général de chrysocole. Citons à l'appui les analyses suivantes :

	1		2
Silice	32,55		40,09
Protoxyde de cuivre.	42,32		27,97
Sesxquioxyde de fer.	1.63	Protoxyde de fer..	4,94
Chaux	1,76		1,49
Magnésie	1,06		0,78
Eau	20,68		24,73
	100,00		100,00

N° 1, du Lac Supérieur par Rammelsberg. N° 2, du Chili, par Kittredge.

11. *Atacamite.* C'est un oxychlorure de cuivre hydraté dont la formule est Cu Cl + 3 CuO, combiné avec différentes proportions d'eau. On le trouve au Chili et dans d'autres parties de la côte occidentale de l'Amérique du sud. Field a donné deux analyses du minéral cristallisé de Copiapô.

	1	2
Chlore	11,94	15,01
Protoxyde de cuivre...	70,74	70,48
Eau	17,79	18,00

Ces résultats conduisent à la formule 2 (CuCl + 3 CuO) + 9 Ho. On a importé une quantité considérable de ce minerai à Swansea.

Nous sommes redevables à notre collègue M. Warington W. Smyth, professeur à l'École des mines du gouvernement, de la notice suivante sur les mines de cuivre du Devonshire et des Cornouailles.

MINES DE CUIVRE DES CORNOUAILLES ET DU DEVONSHIRE.

Bien que les minerais de certaines mines de ces comtés se distinguent entr'eux par plusieurs caractères, ils varient surtout d'après les profondeurs auxquelles s'exploite le filon. Dans presque toutes les mines on remarque une grande différence de composition des minerais, suivant qu'ils proviennent des divers filons du même gisement, pris à différents niveaux.

On peut citer, parmi les caractères les plus persistants, le sous-sulfure de cuivre, associé dans les minerais des districts de Saint-Just et de Saint-Yves (Botallack, Levant, Pendean, Saint-Ives Consols), ou avec des hematites parfois cristallisées comme le fer spéculaire, ou avec du jaspe et plus rarement avec du bismuth, etc. Le même mélange de sesquioxyde de fer avec ce minerai est très-appréciable dans le groupe si important des mines, (également intéressantes pour l'étain), situées sur les versants granitiques, entre Camborne et Redruth (Dolcoath, Tincroft, Cook's Kitchen et Carn Brea). Dans quelques-uns des filons qui produisent le sous-sulfure de cuivre brillant, on ne trouve pas de pyrites de cuivre; mais dans certains cas, le premier se rencontre à une plus grande profondeur que le dernier. A la même profondeur un filon ne contiendra parfois qu'une seule espèce de minerai, tandis que la veine voisine contiendra seulement l'autre espèce, comme dans les filons contigus de Botallack, de Wheal Cock, ou ceux de Levant et de North.

Les pyrites de fer et le quartz accompagnent presque toujours les minerais de cuivre, surtout les premières dans quelques-uns des filons les plus épais; du reste on peut en apprécier la composition par leur prix sur le marché.

Le carbonate de chaux est rare, il se rencontre généralement dans les cavités à l'état de cristaux; on peut en dire autant de la baryte qu'on a trouvée seulement dans les *United mines* et dans quelques-unes du district de Liskeard.

La chlorite, sur un point ou sur l'autre, est un des constituants de presque tous les filons. Mais dans quelques cas, comme dans le district de Par Consols, ce minéral apparaît en grande abondance, et très-souvent accompagnant une pyrite de cuivre très-riche et d'un éclat très-vif.

Avec la chlorite, comme avec quelques-uns des autres constituants de minerais cités précédemment, on rencontre de l'oxyde d'étain, parfois si intimement mélangé avec les minerais de cuivre, pyrites et sulfure, qu'il est très-difficile à séparer.

Dans plusieurs groupes de mines, le spath fluor forme une par-

tie importante de la gangue, surtout dans celles qui sont situées dans le granit, comme à South Frances, ainsi que dans le groupe de Bassett et Buller (à Kelly Bray, Gunnislake et Bedford United, etc.)

Le carbonate de fer accompagne les pyrites de cuivre. On le signale spécialement dans le groupe des mines Devon Consols et Tavistock, et sous une forme cristalline, à Fowey Consols. Parmi les métaux accessoires plus rares, on cite le wolfram, dont on trouve des cristaux isolés dans les minerais de Saint-Day, United, Holmbush, Hingston down et Gunnislake.

La galène et la blende se rencontrent assez fréquemment dans les filons de cuivre, mais en si faible quantité, qu'on ne peut pas les considérer comme caractéristiques.

Le mode de groupement des filons, placés dans les mêmes conditions, offre souvent une analogie remarquable. Nous citons à l'appui de cette observation les minerais riches si admirablement nuancés du Phœnix et de South Frances, qui tous deux s'exploitent à une profondeur considérable dans le granit; ils fournissent sur certains points des pyrites de cuivre de bonne qualité, sur d'autres, dans les parties les plus blendeuses, de la malachite, des chrysocoles, de la cuprite et des touffes de chalcotrichite aux nuances de pourpre délicate qui font ressortir les teintes bleues et vertes des premières variétés.

ESSAI DES MINERAIS DE CUIVRE PAR LA MÉTHODE DES CORNOUAILLES

Il faut pour ce procédé, une grande habileté et un coup d'œil exercé qui ne s'acquièrent qu'à la longue par une pratique constante. Entre les mains d'un essayeur habile, il donne des résultats si précis, que le fondeur peut y ajouter toute confiance, car ils sont au-dessous du rendement des fours ; il est surprenant, d'après la nature du procédé, de voir combien plusieurs essayeurs se rap-

prochent dans leurs *teneurs*, sauf pour certaines espèces de minerai.

Fourneaux et Ustensiles.

Fourneau. — Le fourneau d'essai du laboratoire de l'École des mines de Londres a été décrit à l'occasion des essais des minerais de fer, t. II, p. 365 (figure 3).

Pour les essais de cuivre, un fourneau construit dans les dimensions indiquées, permet deux ou trois fontes pour matte et quatre grillages. Mais ceux qui sont spécialement affectés aux essais des minerais de cuivre ont une capacité plus grande, et permettent d'opérer simultanément quatre fontes et de six à huit grillages. On y brûle du coke.

Creusets. — Les creusets du Cornouailles sont les meilleurs; ils sont vendus par lots de deux et quelquefois trois, emboîtés les uns dans les autres (t. I, fig. 59, p. 345); ils servent au grillage du minerai et à la fonte pour matte. Les creusets moyens et les plus petits s'emploient pour griller la matte ou pour la fonte du cuivre brut, ou encore pour l'affinage, suivant la quantité sur laquelle on opère. Ils sont vendus sans couvercle; un morceau de vieux creuset en tient lieu. Lorsqu'on procède à plusieurs essais à la fois, on marque à la sanguine, ou bien avec un lait d'hématite et d'eau, chacun des creusets avant de l'enfourner.

Supports de creusets. — A, fig. 1. Ces supports consistent en de forts anneaux en fer avec une rainure de chaque côté, pour introduire les extrémités des pinces. Ils sont de deux dimensions, et employés par quelques essayeurs pour supporter les creusets quand on les retire du fourneau.

Pinces à creuset. — La figure 7, t. I, p. 361, représente les pinces généralement employées par les essayeurs de cuivre; elles varient quelque peu en dimensions.

Scorificateurs ou *têts à rôtir*. — Ils sont en argile réfractaire, petits et plats, en forme de coupe; on s'en sert pour griller ou

calciner le minerai ou la matte dans un moufflc. On peut employer ceux qui servent aux essais des minerais d'argent (1), mais s'ils sont destinés aux essais de cuivre, il faut les commander un peu plus larges et plus profonds. On recommande les dimensions suivantes : épaisseur sur les bords 0m. 003 ; 0m. 06 de diamètre en-

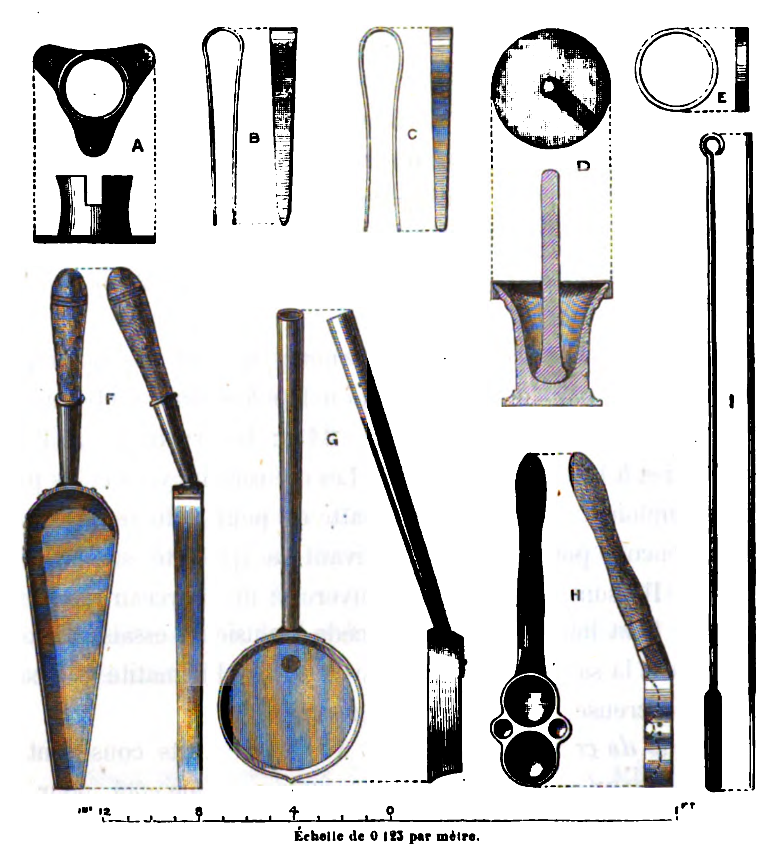


Fig. 1. Ustensiles pour les essais de cuivre.

viron au sommet sur 0m. 018 de profondeur au centre ; la hauteur, en comprenant le pied, est de 0m. 032. Pour griller le minerai, il est nécessaire qu'ils soient un peu plus grands, savoir : 0m. 076 en diamètre, et 0m. 022 de profondeur.

Louche à flux. — Elle est en cuivre et sert à mesurer les flux.

(1) Ils seront décrits plus tard.

Épaisseur 0m.0015, largeur au sommet 0m.044, profondeur 0m.006. Le manche est droit et formé d'une tige de cuivre solide, longue de 0m.176.

Cuillère. — Fig. 1, G. Elle est en cuivre et sert pour déssécher l'échantillon, ou pour laver le minerai, afin de déterminer la nature des gangues et des minéraux étrangers.

Bassine ou *bol à régule.* — Ce bol est en cuivre, en zinc, en bois ou en poterie, mais le premier doit être préféré; il est rond, de 0m 229 à 0m. 230 de diamètre au sommet, de 0m.125 à 0m. 150 de profondeur; il est à moitié rempli d'eau pour y plonger la matte, les scories, etc. A 0m. 025 environ du bord supérieur est fixé un anneau plat en tôle, cuivre ou zinc, de 0m. 038 à 0m. 050 de large, de façon à former un rebord pour recevoir provisoirement les produits de la fonte. Au lieu de rebord, on peut se servir d'un certain nombre de petites cuillères plates en cuivre percées de trous fins; elles sont faites en tôle de cuivre mince, de 0m. 063 à 0m. 075 de diamètre au sommet, et 0m. 012 de profondeur au centre, avec un manche droit en fil de cuivre, de 0m. 088 à 0m. 10 de longueur, courbé en forme de crochet, de sorte qu'on peut facilement les suspendre à l'intérieur du bol; le fond doit être assez plat pour tenir droit sur la table.

Pinces à essais. — Il en faut deux paires, l'une en cuivre, fig. 1, B, et une en acier, fig. 1, C. On les emploie pour les scories, les mattes, etc...

Ecope en cuivre. — Fig. 1, F; elle sert à verser les flux, etc., dans le creuset, qu'il soit hors ou dans le fourneau.

Lingotière en fer. — Elle est de la forme généralement usitée chez les essayeurs de cuivre; celles à cavité plus profonde et hémisphérique sont préférables; on y verse la scorie et la matte après la fusion. Pour empêcher les matières fondues d'adhérer aux parois, il faut avoir soin de frotter la lingotière de temps en temps avec un chiffon huilé, de la saupoudrer avec du poussier de charbon de bois, ou encore de la soumettre à la fumée d'un bec de gaz, ou sinon d'y passer du graphite, ou enfin un mélange de goudron et de suif.

Tiges à calciner. — Fig. 1, I. La partie plate de ces tiges est d'ordinaire en fer forgé, mais de préférence en acier; on la tient bien décapée pour empêcher l'adhérence de la matte pendant le grillage ; il en faut une par creuset. Quand on opère le grillage dans un moule, on emploie une spatule en acier de 0m..050 de longueur et de 0m. 010 à 0m. 015 de largeur, fixée à une tige de 0m. 15, terminée en pointe; on remue la matière avec la partie plate et on détache les particules agglomérées avec la pointe.

Enclume d'acier. — Elle sert à aplatir le bouton de cuivre, etc.; sa surface doit avoir environ 19 à 20 centimètres carrés.

Marteau.

Ciseau. — On en a besoin pour tailler les boutons de cuivre, etc...

Plaque de fer. — Elle a environ 1 décimètre carré et 0m. 02 d'épaisseur; on y concasse les scories, etc.

Anneau de fer. — Fig. 1, E. Cet anneau placé sur la plaque empêche la perte par projection, pendant la manipulation (1).

Mortier et pilon. —Fig. 1, D. Mortier en bronze avec pilon en fer ou en acier, pourvu d'un couvercle avec rebord et percé d'un trou au centre pour le passage du pilon; on empêche ainsi qu'aucune particule ne s'échappe pendant la trituration. Un mortier en fer ou en acier un peu moins profond est préférable; on le nettoie avec un pinceau en poil de chameau ou avec une patte de lièvre.

Tamis. — Pour tamiser les échantillons; ils sont en crin ou en fils de soie, de 0m 23 à 0m 30 de diamètre, et percés de 16 à 24 trous par centimètre linéaire.

Plaque de fonte. — De 0m 55 de longueur, 0m 28 de largeur et 0m 025 d'épaisseur, avec un bord de 0m 035 de hauteur, et une *molette* dont la face a 0m 28 de largeur, 0m 18 de longueur, 0m 04 d'épaisseur, pour broyer le minerai; on peut y

(2) Un billot de bois de 0m,075 à 0m, 90 de hauteor et de 0m, 35 de diamètre, recouvert d'une plaque circulaire de fonte d'environ 0m, 015 à 0m, 020 d'épaisseur et de 0m, 35 de diamètre, avec un rebord de 0m, 06, est très-utile dans un laboratoire d'essai.



suppléer par un large mortier en fonte et un pilon de dimensions appropriées ; diamètre intérieur au sommet, 0m23 ; profondeur, 0m23. Le pilon peut être attaché à une corde passée dans un ressort fixé à la muraille.

Balance. — Elle doit peser de 30 à 35 grammes, et être sensible à deux milligrammes près.

Poids. — Les essayeurs anglais ont recours à une série de poids spéciaux dont l'unité est appelée *cent.* La table suivante donne les poids *vrais* des poids *conventionnels* usités dans les essais des minerais de Cornouailles :

Poids d'essai Cent.		Poids vrais Grains		Poids métriques Grammes
100	=	400	=	25,920
50	=	200	=	12,960
25	=	100	=	6,480
20	=	80	=	5,184
15	=	60	=	3,888
12	=	48	=	3,110
10	=	40	=	2,592
9	=	36	=	2,333
8	=	32	=	2,074
7	=	28	=	1,814
6	=	24	=	1,555
5	=	20	=	1,296
4	=	16	=	1,037
3	=	12	=	0,778
2	=	8	=	0,518
1	=	4	=	0,259
1/2	=	2	=	0,130
1/4	=	1	=	0,065
1/8	=	0, 5	=	0,032
1/16	=	0,25	=	0,016

Les essais sont calculés pour 100, et l'unité se subdivise en 1/2, 1/4, 1/8 et 1/16,; de sorte que la teneur de 28 3/4 pour 100 équivaut, en décimales, à 28,75 pour 100.

Flux, réactifs, etc.

Ils sont renfermés dans des vases en poterie ordinaire, ou dans

les compartiments d'une longue boîte rectangulaire. On a recours aux flux suivants :

Borax. — On l'emploie *calciné* ou *séché*. Le borax cristallisé ou le bi-borate de soude ($NaO, 2BO^3 + 10 HO$) contient 47,1 pour 100 d'eau, qu'il faut expulser avant de s'en servir.

Le borax cristallisé, après avoir été chauffé, fond dans son eau de cristallisation et se gonfle ensuite en une masse très-légère, blanche et spongieuse. Si on élève la température, il fond en un liquide clair, transparent et incolore, qui, après solidification, constitue le *verre de borax*, exempt d'eau. La plupart des borax du commerce, vendus comme secs, contiennent toujours une quantité considérable d'eau qui les fait gonfler et boursouffler quand on les chauffe, ce qui n'a jamais lieu quand ils ont été parfaitement desséchés. Le borax a la propriété de former des composés fusibles avec les oxydes métalliques et terreux, tels que la chaux, l'oxyde de fer, etc., et de rendre les silicates plus fusibles par la formation de boro-silicates.

Verre. — On doit choisir du verre à vitre, ou du verre de bouteilles ordinaire, et rejeter le flint glass qui contient en grande quantité de l'oxyde de plomb. A l'exception de celui-ci, toutes les variétés de verre du commerce se composent essentiellement de silice combinée avec une base alcaline fixe, surtout de la soude, et avec de la chaux. Le verre à bouteilles doit sa couleur à la présence d'une quantité sensible d'oxyde de fer. En le faisant chauffer dans un moule ou dans un creuset et en le plongeant ensuite, au rouge, dans de l'eau froide, il se brise en petits morceaux et peut se réduire facilement en poudre. Il a cet avantage, qu'il permet d'économiser le borax avec les minerais calcaires ou à bases terreuses qui ne contiennent que peu ou point de silice. On peut lui substituer du quartz en poudre fine, mais le verre est préférable à cause de sa fusibilité.

Chaux. — (CaO). On emploie la chaux ordinaire en poudre sans l'éteindre ; la meilleure se prépare en calcinant dans un mouffle ou dans un large creuset, des morceaux de marbre de Carrare jus-

qu'à ce que l'acide carbonique en soit chassé; on l'éteint à froid, et l'hydrate ainsi formé est chauffé pour en expulser l'eau; on obtient ainsi une variété de chaux sèche, grenue et finement divisée, qui n'absorbe pas l'acide carbonique avec autant de rapidité que quelques autres variétés. Elle agit comme fondant sur la silice, les silicates d'alumine, etc.

Spath-fluor. — Fluorure de calcium (Ca FL). Il faut avoir soin qu'il ne contienne pas de pyrite de cuivre, de la blende et surtout de la galène et rejeter les morceaux qui en renferment; il importe également qu'il soit dépourvu de quartz, car cette substance influerait sur les proportions à employer. Le spath-fluor du Derbyshire et du nord de l'Angleterre est le meilleur. Il fond à de hautes températures et forme des composés très-fusibles avec le sulfate de chaux (gypse), le sulfate de baryte (spath pesant), le phosphate de chaux et la silice (V. t. I, p. 68). Il rend la scorie plus fluide, et lui permet de se briser plus facilement à froid.

Nitre ou salpêtre. — Azotate de potasse ($KoNO^5$). Sel anhydre, mais les cristaux contiennent de petites quantités d'eau incorporée mécaniquement. Il faut avoir recours aux espèces communes du commerce, pulvérisées et desséchées. On peut l'obtenir à l'état de division en le faisant dissoudre dans l'eau que l'on fait évaporer jusqu'à siccité en l'agitant toujours. Il fond à une chaleur douce, sans subir de décomposition. Le nitrate de soude s'emploie également. Ces nitrates sont des agents énergiques d'oxydation en vertu de leur teneur en oxygène; ils convertissent le soufre des sulfures métalliques en acides sulfureux ou sulfurique, et les métaux en oxydes.

Sel. — Chlorure de sodium (Na CL). Il décrépite quand on le chauffe, se fond à la chaleur rouge et se volatilise ensuite sous forme de vapeurs blanches épaisses. Sa densité, relativement faible, fait qu'il occupe ordinairement la couche supérieure des matières fondues. Il doit être bien pulvérisé et ne pas renfermer de sulfates qui pourraient retenir du cuivre. Quelques essayeurs se servent de sel desséché ou naturel.

Carbonate de soude. — Carbonate de soude cristallisé ($NaO, CO^2 + 10 HO$). Il contient environ 63 pour 100 d'eau; chauffé, il perd son eau de cristallisation et se fond en une masse blanche poreuse; c'est à cet état qu'on l'emploie dans les essais. Le bicarbonate de soude, le carbonate de potasse, ou un mélange de carbonate de potasse et de soude peuvent remplacer le carbonate de soude sec. Les carbonates alcalins forment, avec la silice, etc., des composés très-fusibles.

Tartre, ou *crème de tartre.* — Tartrate de potasse, généralement connu comme bitartrate de potasse ($KO, HO, \overline{T}$). Pur, il est blanc, mais les variétés communément employées par les essayeurs, sont plus ou moins colorées et coûtent moins cher, tout en ayant un pouvoir réductif plus grand que la crème de tartre; elles contiennent des matières étrangères charbonneuses, du tartrate de chaux et d'autres impuretés existant dans les vins d'où elles sont tirées.

Soufre. — Il est plus avantageux d'employer de la *fleur de soufre,* mais le *soufre* en *canon* pulvérisé suffit. Quand il est pur, il se volatilise complétement à une faible chaleur.

Charbon de bois. — Le charbon de bois en poudre fine est un agent de réduction très-utile; le charbon de bois de bourdaine est le meilleur, mais on peut aussi prendre du poussier d'anthracite de houille sèche, ou encore de coke, qui, dans certains cas, — dans la calcination ou le grillage, par exemple, — est préférable, parce qu'il brûle moins vite.

Pyrite de fer. — (FeS^2) Bisulfure de fer. Elle doit être exempte de cuivre; plusieurs espèces en contiennent de petites quantités, mais celle qu'on rencontre dans les veines de houille, n'en renfermant généralement pas, est préférable dans les essais. Du sulfure de fer, préparé en mélangeant du soufre avec de la limaille, ou bien des rognures de fer chauffées, ou en mélangeant de l'hématite et du soufre, peuvent remplacer la pyrite naturelle.

Flux blanc. — On l'obtient en plongeant une tige de fer rougie dans le mélange suivant, qui décrépite alors :

	En volume
Nitre........................	3 parties.
Crème de tartre.............	2 parties.
Sel..........................	1 partie.

Ce mélange, placé dans un large creuset ou dans un vase en fer, doit être remué et agité jusqu'à ce que la décrépitation cesse. On retire une masse poreuse, généralement grise ou d'un gris rougeâtre, qu'on réduit en poudre fine. Les proportions adoptées par les essayeurs varient quelque peu; les uns ne mettent pas de sel, les autres emploient parties égales de tartre rouge et blanc au lieu de crème de tartre. Les proportions variables de matières charbonneuses, renfermées dans les différentes espèces de tartre du commerce, sont cause que le flux diffère beaucoup dans son pouvoir oxydant. Quand on prépare du flux blanc, il convient avant de l'employer, d'essayer son action sur un petit morceau de cuivre fondu; s'il est trop *vif,* c'est-à-dire trop fortement oxydant, il faut y ajouter du tartre; si, au contraire, il n'est pas assez oxydant, il faut y ajouter du nitre. Lorsque l'azotate de potasse est brûlé avec du tartrate de potasse, le carbone est oxydé par l'oxygène de l'azotate et il se forme du carbonate de potasse. Le flux blanc se compose essentiellement de carbonate de potasse, d'azotate ou de tartrate de potasse non décomposés, des impuretés contenues dans ces substances, telles que la chaux, etc., et le chlorure de sodium. Le flux d'affinage peut se remplacer par du carbonate de soude ou de potasse mélangé avec une petite proportion de nitre. Quelques essayeurs préparent deux espèces de flux d'affinage, l'une avec plus de nitre que l'autre; le *plus fort*, ou le plus chargé de nitre, s'emploie pour affiner des boutons de cuivre brut très-impurs.

Échantillonnage.

L'échantillonnage des minerais de cuivre a été décrit. Les essayeurs reçoivent ordinairement les prises d'essai pulvérisées, dans des paquets de papier brun, du poids de 250 à 300 grammes, ou

quelquefois en morceaux, sinon en petits grains. Le minerai doit être réduit en poudre fine, broyé sur une plaque de fer, ou trituré dans un large mortier et ensuite tamisé. L'échantillon criblé est soigneusement mélangé. Si le minerai contient du cuivre natif, il est nécessaire de veiller à ce que l'échantillon représente une bonne moyenne, parce que des parcelles métalliques adhèrent souvent au tamis. Il n'y a pas de meilleur moyen que de prendre le poids total de l'échantillon et d'essayer la portion criblée ainsi que la portion restée sur le crible. Il faut toujours faire sécher l'échantillon avant et après le tamisage.

Examen préliminaire.

Avant de soumettre la prise à l'essai, on doit examiner les caractères physiques du minerai, la nature des gangues et se rendre approximativement compte de la teneur moyenne en cuivre, etc. ; une connaissance pratique de la minéralogie est, dans ce cas, d'un grand secours. Il importe ensuite de déterminer *à priori* si, dans le traitement ultérieur du minerai, le grillage sera nécessaire ou non, s'il faudra ajouter du nitre ou du soufre, etc. Pour se guider, l'essayeur peut recourir aux expédients suivants :

a. Il lave une pincée du minerai dans la cuillère à cuivre (fig. 1, G).
b. Il essaye le minerai au chalumeau ou avec des réactifs chimiques.
c. Il fait d'abord une fonte grossière pour matte.

Les deux dernières méthodes peuvent servir à ceux qui ne sont pas parfaitement initiés au premier moyen qui ne s'acquièrt qu'à la longue. Le premier expédient est quelquefois adopté, mais un essayeur expérimenté, à la simple inspection de l'échantillon, décidera souvent du premier coup d'œil, et même presque toujours avec justesse, comment il convient de le traiter; ce n'est que dans le doute qu'il a recours au lavage.

Caractères particuliers du procédé.

Le trait caractéristique de la méthode d'essai des Cornouailles

est la concentration du cuivre dans une matte; autrefois on essayait ainsi les carbonates riches, les oxydes, etc. Chaque essayeur a ses procédés et des règles particulières sur la nature et la quantité de flux à employer, etc.; mais quelles que soient les différences de détails, cette méthode comprend toujours quatre opérations, savoir :

1. Fonte pour matte.
2. Grillage de la matte.
3. Fonte pour cuivre noir.
4. Affinage (1).

1. *Fonte pour matte.* — Le but du grillage préliminaire ou de l'addition du nitre fondu seront expliqués plus tard. Dans les deux cas, on élimine une partie du soufre à l'état d'acide sulfureux et sulfurique, et l'on oxyde une portion du fer en excès; l'oxyde de fer ainsi produit est retenu dans la scorie à l'état de silicate ou de boro-silicate de fer, tandis que le cuivre, le fer et le soufre restants ainsi que l'antimoine, le zinc, etc., en petites quantités, passent dans la matte.

2. *Grillage de la matte.* — Si on considère la matte comme un composé de sous-sulfure de cuivre et de sulfure de fer, le grillage en élimine tout le soufre à l'état d'acide sulfureux ; le cuivre se convertit en protoxyde de cuivre, tandis que le fer se tranforme en sesquioxyde et en oxyde magnétique. Les grumeaux qui se produisent quelquefois sont provoqués par la fusion des sulfures ou parce que la matte est *trop fine* pour permettre une prompte fusibilité du sous-sulfure de cuivre. Si le grillage s'opère à une température trop basse, il y a tendance à la production de sulfate basique de cuivre. Or, ce sulfate ne se décompose que difficilement au degré élevé de température qu'on peut employer dans le grillage, sans attaquer le creuset. Quand la matte grillée renfermant du sulfate basique de cuivre est réduite plus tard en cuivre noir, il se forme

(1) Voir sur les essais de cuivre, *Description du procédé Anglais*, par L. Moissenet *Ann. des Mines*, 1858, t. XIII, 5e série, pages 183 à 208.

une quantité sensible de sous-sulfure de cuivre. S'il y a de la galène (sulfure de plomb) dans la matte, elle se convertit pendant le grillage en oxyde et en sulfate de plomb et dans la fonte ultérieure pour cuivre noir, elle se réduit avec séparation de plomb métallique qui s'allie au cuivre, avec formation de sulfure de plomb. Si la matte renferme des sulfures de zinc, d'étain ou d'antimoine, ceux-ci se convertissent par le grillage en oxydes. Dans la fusion ultérieure, une partie de ces oxydes et des autres oxydes métalliques qui peuvent s'y rencontrer, se réduisent et passent dans le cuivre. S'il y a de l'arsenic, une partie s'échappe à l'état d'acide arsénieux ($As O^3$), et une partie reste à l'état d'arseniate basique, qui se convertit en arseniure et passe en partie dans le cuivre.

3. *Fonte pour cuivre noir.* — La température doit être assez élevée pour réduire, à l'aide des flux, l'oxyde de cuivre en métal, et l'oxyde de fer en protoxyde dont le borax s'empare, pour le rejeter à l'état de scorie. Si on examine *chimiquement* le bouton de cuivre noir, on constate qu'il contient de petites quantités de fer et de soufre et peut-être aussi d'autres métaux. La scorie retient une petite quantité de cuivre, mais elle est quelquefois *pure.*

4. *Affinage.* — Cette opération se divise en deux périodes distinctes. Dans la première, le métal est fondu et maintenu dans cet état jusqu'à ce qu'il devienne clair et brillant; le soufre se dégage à l'état d'acide sulfureux, et l'oxygène de l'air oxyde les métaux étrangers qui apparaissent sous forme *d'écume,* mais il reste toujours des traces de ces métaux dans le cuivre. Dans la seconde période, par l'addition du flux blanc d'affinage, une partie du cuivre s'oxyde et se dissout dans le cuivre métallique comme sous-oxyde, et il se produit du cuivre affiné (*tough pitch*), ou plus généralement du cuivre *sec.* La scorie retient cependant un peu d'oxyde de cuivre mêlé aux oxydes des métaux étrangers; mais la plus grande partie du cuivre se retrouve plus tard en fondant la scorie avec des agents réducteurs. Quand le cuivre est fondu avec du sel, ce dernier l'attaque en formant un composé rouge qui n'a pas encore été examiné chimiquement.

Proportions des flux, etc.

Quantité de minerai prise pour essai :

	Grammes.		Poids d'essai conventionnel.
Minerais au-dessous de 10 pour 100..	25,810	=	100
— de 10 à 30 —	12,960	=	50
— au dessus de 30 —	6,480	=	25

Fonte pour matte. — Ordinairement les flux ne se *pèsent* pas, on les *mesure* grossièrement avec la louche; d'ailleurs, outre la perte de temps, le pesage est tout à fait inutile pour un bon essayeur Cependant, jusqu'à ce qu'on ait acquis un peu d'expérience, il est préférable de noter les poids. Dans la fonte pour matte, les proportions des différents flux doivent être calculées de façon à produire une scorie fusible avec la gangue et l'oxyde de fer résultant de l'oxydation des pyrites, etc., et à ce qu'elle se sépare facilement de la matte. Il faut ensuite déterminer exactement les proportions de nitre, de soufre, etc., nécessaires pour la formation d'une bonne matte. On peut admettre les proportions suivantes pour la scorie :

	Grammes.		
Borax....................	9,700	à	12,960
Verre....................	9,720	à	12,960
Chaux....................	12,960		
Spath fluor..............	12,960		

Ces proportions constituent un mélange très-fusible, adopté pour beaucoup de minerais; on peut les varier de façon à produire la scorie nécessaire à tel ou tel minerai. Il faut se rappeler que le borax est plus fusible que le verre, et que mélangés, ils déterminent une scorie vitreuse en agissant comme fondant pour la chaux, l'oxyde de fer, etc.; le spath-fluor augmente la fluidité et fait que la scorie se brise plus facilement à froid; la chaux possède également cette propriété et agit à son tour comme fondant de la silice, du quartz, etc. Certains essayeurs ne mettent pas de verre. Il est possible d'omettre

l'un de ces quatre ingrédients et de produire néanmoins une scorie fusible. Le borax seul suffit avec beaucoup de minerais, mais il n'y a pas de mélange qui remplisse mieux les conditions exigées, que celui qui a été proposé. On doit en employer de 40 grammes à 50 grammes, quantité suffisante pour que la matte soit bien couverte de scorie quand on la retire du creuset.

Pour la formation d'une bonne matte, à la teneur de 50 pour 100 de cuivre environ, il faut d'abord considérer si le minerai est *jaune* (pyrite de cuivre), ou *gris* (cuivre vitreux) (1).

Dans le *minerai jaune* avec ou sans pyrite de fer, etc., il y a plus de fer et de soufre qu'il n'en faut pour former la matte.

Dans le *minerai gris*, l'addition du fer et du soufre est indispensable pour produire une bonne matte ; on y supplée avantageusement en ajoutant de la pyrite de fer ou un mélange d'oxyde de fer et de soufre.

Tableau des proportions de fer et de soufre qui doivent être oxydées pour retirer du minerai jaune une bonne matte (tenant environ 50 pour 100 de cuivre) :

	Formule	Cuivre.	Fer.	Soufre.	Total
Pyrite cuivreuse ou minerai de cuivre jaune....	$Cu^2S+Fe^2S^3$	64	56	64	184
Matte..................	Cu^2S+FeS	64	28	32	124
A être oxydé............	FeS^2..........	..	28	32	60

Soit une pyrite de cuivre pure devant donner une matte à la teneur de 50 pour 100 de cuivre, on voit, par le tableau ci-dessus,

(1) Le minerai *jaune* des Anglais correspond à notre pyrite cuivreuse, *chalkopyrite*, ou *kupferkies* des Allemands.

Le minerai *gris* est notre cuivre vitreux, *chalkosine*, ou *kuhferglanz* des Allemands.

que l'on a à oxyder une quantité de fer et de soufre égale à un équivalent de pyrite cuivreuse. Ce résultat peut être atteint soit par un grillage complet, soit par une calcination partielle avec addition de nitre dans la fonte qui doit suivre, ou tout simplement par une fonte avec le nitre. On peut choisir entre ces trois moyens ; les essayeurs y ont recours, suivant la nature des minerais qu'ils ont à traiter.

La première et la seconde méthode exigent une grande expérience dans l'appréciation du temps nécessaire au grillage. La troisième est la plus rapide : 100 grammes de pyrite demandent environ 75 grammes de nitre pour donner une matte contenant à peu près la proportion exacte du cuivre ; il en faudra d'autant moins que les matières terreuses diminueront.

Voici, à cet égard, diverses expériences comparatives :

1. 12$^{gr.}$,955 de minerai jaune (pyrite de cuivre) des Cornouailles, tenant 31,42 pour 100 de cuivre avec une petite quantité de quartz, ont donné, fondus avec 9$^{gr.}$,068 de nitre et 12$^{gr.}$, 955 de chacun des flux borax, verre, spath fluor et chaux, une matte pesant 7$^{gr.}$,514, contenant d'après le calcul, 54,1 pour 100 de cuivre. La matte, bleue à l'extérieur, très-tendre, offrait une cassure semi-métallique d'un rouge brun. La scorie était d'un gris noir, opaque, semi-vitreuse, fragile et exempte de cuivre.

2. Un autre échantillon du même minerai, fondu avec les mêmes proportions de nitre et de flux que dans l'essai n° 1, donna une matte d'un caractère identique, pesant 7$^{gr.}$,773, contenant, d'après le calcul, 52,36 pour 100 de cuivre. La scorie ressemblait à la première. La fusion avait duré 15 minutes.

100 parties du minerai employé, contenant 31,42 pour 100 de cuivre, exigent 70 pour 100 de nitre.

100 parties de pyrite cuivreuse *pure,* contenant 34,81 pour 100 de cuivre, exigent 78,8 pour 100 de nitre.

La matte contenait un peu plus de 50 pour 100 de cuivre.

La pyrite de fer (FeS^2) est fréquemment associée, ou intimement mélangée à la pyrite de cuivre, et il est très-souvent nécessaire

d'en oxyder une portion, sinon la totalité. 10 gr. de pyrite de fer fondue avec les flux désignés plus haut, exigeront environ 18 gr. de nitre pour être oxydés et passer dans la scorie.

3. — $12^{gr.}$,955 de pyrite de fer des Cornouailles, tenant 44,68 de fer et environ 2,5 pour 100 de silice (quartz), fondus avec $12^{gr.}$,955 de chacun des 4 flux (de l'essai n° 1) et $25^{gr.}$,910 de nitre, ont donné une scorie noire, fréquemment vitreuse, opaque et sans matte. L'expérience répétée eut les mêmes résultats.

4. — $12^{gr.}$,955 de la même pyrite, fondus avec les mêmes proportions de flux employés (essai n°1) et dans les mêmes conditions, mais avec $21^{gr.}$,699 de nitre, ont donné une scorie semblable et un bouton de matte pesant seulement $0^{gr.}$,130 ; il était fibreux, cristallin, couleur gris de fer foncé.

On voit par ces expériences que le nitre est plutôt en excès quand il dépasse deux fois le poids de la pyrite de fer et que $16^{gr.}$,5 ne sont pas tout à fait suffisants pour 10 gr. de la même pyrite.

Les résultats précédents éclaireront l'essayeur sur la proportion de nitre à incorporer, mais en même temps il devra bien faire attention à la conduite du feu. La même quantité de nitre ajoutée à un minerai ne donnera à peu près le même poids de matte qu'autant que les conditions de la fusion seront les mêmes. La rapidité ou la lenteur de cette opération amènent de grandes différences : dans le premier cas, le nitre n'a pas le temps de produire toute son action, qui dans le second est complète. Avec des précautions convenables, la matte du même minerai ne différera que de quelques décigrammes.

Tableau des proportions de fer et de soufre à ajouter pour obtenir une bonne matte avec les minerais de cuivre vitreux :

	Formule	Cuivre.	Fer.	Soufre.	Total
Minerai de cuivre gris ou vitreux...............	Cu^2S...............	64	..	16	80
A ajouter...............	FeS...............	..	28	16	44
Matte..................	Cu^2S+FeS.........	64	28	32	124

En fondant directement le cuivre vitreux avec le flux, on obtiendrait une matte trop fine et la scorie retiendrait du cuivre ; aussi, pour avoir une matte convenable avec cette sorte de minerai, il faut y ajouter du fer et du soufre à l'état de pyrite de fer (l'excès du soufre de la pyrite disparaît dans la fusion) ; on peut y substituer un mélange d'oxyde de fer et de soufre, ou du sulfure de fer. Pour une matte à la teneur de 50 pour 100 de cuivre, 10 gr. de sous-sulfure de cuivre exigeront environ 6 gr. de sulfure de fer (FeS), environ 8 de pyrite de fer, ou 5 d'hématite et un excès de soufre. Il ne faut ajouter du soufre aux minerais que lorsque leurs gangues sont ferrugineuses.

Le minerai de cuivre panaché est généralement assez riche pour donner, par fusion directe avec les flux et sans addition de nitre ou de soufre, une bonne matte à la teneur de 50 à 60 pour 100 de cuivre.

Dans le mélange du nitre avec la pyrite de cuivre et du soufre avec les cuivres gris, quelques essayeurs ont l'habitude d'employer les fondants dans l'ordre suivant :

	Grammes.
1	4,665 de nitre.
2	4,665 de nitre. 1,555 de tartre.

	Grammes
3	4,665 de nitre. 2,110 à 3,888 de tartre.
4	4,665 de nitre. 3.110 de tartre. 1,555 de soufre.
5	4,665 de nitre. 3,110 de tartre. 3.110 de soufre.
6	4,665 de nitre. 3,388 de tartre. 2,888 de soufre.

12^{gr},955 (50 grains en poids conventionnel) de minerai sont fondus de la manière habituelle avec 4 gr. de nitre. Si la matte est trop grossière, il faut essayer 6, 8 et jusqu'à 15 grammes de nitre. D'un autre côté s'il y a trop de 4^{gr},665, il faut ajouter un des mélanges n°s 2, 3, 4, 5, 6. Il est très-rare qu'on ait recours, dans l'ordre donné, à ces additions, parce que les essayeurs expérimentés sont généralement capables de déterminer de suite les proportions exactes. Il est évident que dans quelques-uns de ces mélanges les matières doivent réagir l'une sur l'autre, de même qu'on ne peut obtenir une véritable matte d'un minerai gris, si le fer n'y existe pas. Règle générale, il ne faut jamais ajouter de soufre aux minerais pyriteux.

Fonte pour cuivre noir. — Les réactifs, généralement employés dans cette partie du procédé, sont des mélanges de tartre et de nitre, en proportions telles que le tartre soit toujours en excès par rapport à la quantité nécessaire pour former du carbonate de potasse avec le nitre. Divers essayeurs ajoutent également une petite quantité de borax; ceux-ci le remplacent par du verre; ceux-là négligent les deux, et d'autres enfin ajoutent du sel. Dans le laboratoire métallurgique de Londres on a l'habitude d'employer du carbonate de soude avec du tartre ou du charbon de bois, ou mieux encore avec un mélange des deux. Les proportions varient nécessairement avec la quantité de minerai grillé, mais on peut se guider sur les compositions suivantes :

		Grammes.
1	Carbonate de soude....	3,240 à 9,720
	Tartre................	3,240 à 9,720 (1)
	Borax................	1,296 à 1,944
2	Tartre................	3,240 à 12,960
	Nitre.................	0,648 à 3,240
	Borax................	1,296 à 1,944

Dans la fonte directe pour cuivre noir, comme dans les essais de carbonates, d'oxydes, de silicates, etc., il convient, si le minerai ne contient pas de chaux, d'oxyde de fer, etc., d'ajouter de 1$^{gr.}$, 296 à 3$^{gr.}$,240 de l'une de ces substances, afin de rendre la scorie exempte de cuivre, surtout quand il y a de la silice. Il faut éviter l'usage d'un excès de borax, car il tend à faire retenir du cuivre à la scorie.

Fonte de scories d'affinage ou *de la fonte pour cuivre noir.* — On peut les fondre avec 3$^{gr.}$,240 à 6$^{gr.}$,480 de tartre, ou moins de tartre avec addition de 0$^{gr.}$,325 à 0$^{gr.}$,650 de charbon de bois; on peut aussi employer le mélange suivant :

	Grammes.
Carbonate de soude.........	environ 3,240
Tartre.....................	3,240 à 6,480
Charbon de bois............	0,324 à 0,648

Classification des minerais et des produits cuivreux sous le rapport des essais.

I. *Minerais,* etc., tenant au-dessus de 30 pour 100 de cuivre, et qui peuvent être fondus directement pour cuivre noir, ou, après un grillage préalable, *sans être fondus pour matte.*

a. Cuivre natif, cuivre en pains, en lingots, etc., n'ayant besoin que d'être affiné.
b. Oxydes noirs et rouges, carbonates bleus et verts, silicates, oxychlorures, devant être fondus pour cuivre noir et passer à l'affinage.
c. Divers sulfures comparativement purs, ou contenant de l'arsenic ou de l'antimoine, des mattes riches, etc., qui demandent un grillage modéré, *doux,* la fonte pour cuivre noir et l'affinage.

II. *Minerais,* etc., riches à moins de 30 pour 100 de cuivre;

(1) Ou charbon de bois, 0, gr. 972 à 1 gr. 620.

ils exigent une *fonte préliminaire pour matte*, afin d'obtenir le cuivre sous une forme plus concentrée et de le dégager des impuretés terreuses et autres :

a. Minerais exigeant un grillage partiel, ou l'addition de nitre, ou les deux, pour *enlever l'excès de soufre* et transporter dans la scorie une partie du fer et des autres métaux étrangers : — *cuivre jaune, pyrites*, etc., avec ou sans pyrites de fer, blende, galène, etc.

b. Minerais qui exigent l'*addition de soufre* ou *de soufre et de fer* pour donner une bonne matte.

1. Minerai de *cuivre gris* ou *vitreux*.
2. *Oxydes, carbonates pauvres*, etc., *scories*.
3. Minerais de cuivre *pauvres, antimonieux* et *arsénieux* qui doivent être préalablement grillés à basse température.

c. Minerais donnant une matte bonne par fusion directe : — minerai de *cuivre panaché*, mélangé de sulfure et d'oxyde, etc.

Pour éviter des redites inutiles, on laissera de côté la classification tracée plus haut; on donnera seulement une description générale de la méthode dans ses diverses périodes, en laissant à l'opérateur le soin d'appliquer convenablement chaque détail propre à l'espèce de minerai soumis à l'essai.

Observations pratiques sur la conduite du procédé..

1. *Fonte pour matte.* — Le minerai cru ou grillé est mélangé intimement avec les flux : borax, verre, chaux, spath-fluor, nitre, pyrite de fer, ou toute autre substance propre, suivant les indications déjà données, à remplacer cette dernière. Le mélange se fait généralement dans les creusets n° 1, avec une spatule d'acier ; on le recouvre d'une couche mince de borax ou des fondants mélangés. Quand on doit faire un grillage préliminaire, le creuset dans lequel cette opération s'accomplit, est mis de côté pour une fonte ultérieure; si l'on emploie un têt, on le réserve pour le grillage de la matte. Le minerai à griller doit être chauffé au rouge sombre, jusqu'à ce que la flamme bleue du soufre cesse de se dégager et que la surface soit d'un brun rougeâtre, ce qui a lieu ordinairement au bout de dix minutes. On

enlève alors le creuset ou le têt et on les laisse refroidir. Si le minerai contient beaucoup de pyrite de fer, de blende, etc., le grillage sera prolongé. On a soin de tasser dans le fourneau le coke tout autour des creusets, pour qu'ils soient chauffés aussi uniformément que possible. On se passe communément de couvercles, mais si on y a recours, on les place légèrement sur le côté, pour permettre aux gaz de se dégager; autrement la matière en fusion pourrait déborder; le couvercle en outre empêche le combustible de tomber dans le creuset. Les creusets une fois enfournés, on ferme le four ou on le laisse un peu ouvert à l'arrière; ensuite on élève peu à peu la température pour que la fusion puisse être achevée en 15 ou 20 minutes. Pendant la première partie de la fusion, il se produit par le dégagement des acides carbonique, sulfureux et nitreux et de la vapeur d'eau, une effervescence qui diminue graduellement, et à la fin de la fusion, la surface de la scorie devient parfaitement tranquille. On retire alors le creuset du fourneau et on le fait tourner rapidement pour détacher de ses parois toutes les particules adhérentes, puis on coule immédiatement le contenu dans une lingotière en fer (fig. 1, H). L'intérieur du creuset doit être examiné *pendant qu'il est encore chaud,* pour s'assurer qu'il ne reste pas de grenailles attachées aux parois. Aussitôt que la scorie s'est solidifiée ou a fait « prise, » on la saisit avec la pince (fig. 1, B), on la plonge deux ou trois fois dans l'eau froide et on la laisse refroidir; cette immersion la fendille et fait détacher plus facilement la matte. Il faut éviter l'usage du marteau, car la matte est très-friable, et d'ailleurs il est inutile quand les précautions convenables ont été prises. Si un peu de scorie adhère à la matte, c'est d'ordinaire à la face supérieure, d'où on la détache à petits coups de marteau, ou mieux avec la lame de la spatule. Dès que la matte a été séparée, on examine la scorie pour voir si elle ne retient pas quelques grenailles de matte, qui se trouvent presque toujours sur les bords extérieurs. La présence de la matte dans la scorie, vient de ce que cette dernière n'a pas été

assez fluide, ou par la chute de fragments de combustible dans le creuset. En opérant bien, la scorie sera exempte de toute matte.

Pour économiser du temps, on peut couler la scorie dans une cavité de la lingotière et la matte dans l'autre; mais il faut une grande pratique pour faire cette opération avec succès. Si la matte ne se détache pas facilement, ou si on a quelque doute sur la pureté de la scorie, on peut la briser et la refondre avec un peu de soufre ou de pyrite de fer, et le petit bouton de matte qu'on recueille ainsi, s'ajoute à la première matte.

La *scorie* est généralement opaque, plus ou moins vitreuse, et sa couleur varie du blanc, du gris, du vert pâle, du vert de bouteille au noir; les scories légèrement colorées proviennent généralement des minerais *gris*, et les scories foncées des minerais *jaunes*, etc.; la teinte foncée est due à l'oxyde de fer. Quelquefois cet oxyde donne à la scorie une coloration bleuâtre, mais elle diffère comme nuance de celle causée parfois par le protoxyde de cuivre. La couleur de la scorie doit être uniforme partout, jamais panachée, ni truitée ni rayée, indices ordinaires d'une fusion imparfaite. Elle doit être exempte de toute trace de coloration rouge décélant la présence du cuivre à l'état d'oxydule. Une bonne scorie se brise sans peine ou s'égrène à la plus légère pression en petits fragments angulaires. Cette propriété de la scorie est très-avantageuse, en permettant à la matte friable de se détacher facilement; elle est due à l'emploi du spath-fluor ou de la chaux. Si la scorie est trop vitreuse, elle a une tendance à adhérer à la matte; cet inconvénient peut être contrebalancé dans une fusion postérieure, en augmentant la quantité de chaux ou de spath-fluor, ou des deux, si cela est nécessaire. Quand la scorie coule épaisse hors du creuset et prend un aspect pierreux en refroidissant, ou bien si le creuset est corrodé ou entaillé à l'intérieur, à la ligne de jonction de la surface de la scorie pendant la fusion, c'est qu'il y a eu excès de chaux et quelquefois de spath-fluor. On est dans l'habitude de couvrir le mélange, pendant la fusion, d'une couche de sel; le sel agit comme lubréfiant sur les parois du creuset, et permet aux gaz de la réaction de s'échap-

per plus librement de la scorie pendant la fusion. Il y a cependant quelques objections à son emploi : les vapeurs qu'il dégage et son extrême fusibilité empêchent l'essayeur de voir si la scorie a le degré de fluidité voulu. Quand on emploie le sel, on le retrouve en versant le contenu du creuset, au sommet de la scorie; il doit être cristallin et blanc, ou d'un blanc grisâtre; mais s'il a une couleur rouge ou rose, c'est que le cuivre s'y trouve en quantité appréciable.

Une bonne matte doit être d'un brun rougeâtre, plus ou moins convexe à la surface supérieure, très-tendre, remplie de fentes et de gerçures; on peut facilement la briser en fragments et la réduire en poudre. La couleur brun rougeâtre est due à ce que la surface est parsemée de parcelles ténues de cuivre métallique, ou de *mousse de cuivre*. On l'obtient aussi d'une belle couleur bleue quand elle correspond à la matte *bleue* des fondeurs. Elle doit contenir environ 50 pour 100 de cuivre; mais le produit peut varier de 40 à 60 pour 100. Il n'est pas avantageux de l'obtenir plus riche. Une bonne matte est plus facilement grillée qu'une *trop grenue* ou *trop fine*.

La matte *granulée* est terne, extérieurement à gros grains, plus ou moins aplatie, et quelquefois vésiculaire à la partie supérieure; elle est comparativement dure et sa couleur varie du gris de fer au jaune de laiton, suivant sa teneur en fer et en cuivre; mais elle prend facilement une teinte rouge, rose ou bleue; sa couleur propre apparaît mieux par l'inspection d'une cassure *fraîche, nette*, quand la matte est *tout à fait refroidie;* la cassure est cristalline, fibreuse, ou à gros grains. Elle ne se réduit pas si facilement en poudre qu'une bonne matte, et la poudre est d'une couleur moins foncée; elle correspond à la matte *bronze* des fondeurs. On n'a pas à craindre que les scories retiennent du cuivre avec une matte *granulée;* mais le grillage ne se fait pas aussi facilement sans amener la formation de sulfate, et l'on doit prolonger la durée du grillage suivant la quantité de fer et de soufre en excès. Il peut être quelquefois utile, quand on opère sur un minerai très-

pauvre ou sur des scories, d'obtenir une matte granulée pour augmenter le masse et faciliter la concentration du cuivre.

Si la matte est *trop fine,* elle est plus ou moins ronde, sa surface extérieure est très-unie et brillante, d'un éclat semi-métallique et d'une couleur presque noire; sa cassure est vitreuse ou très-compacte et d'un gris bleuâtre foncé ; elle est comparativement dure quand elle est brisée ; la poudre est presque noire et d'une teinte bleuâtre; elle est plus difficile à griller que la bonne matte à cause de sa plus grande tendance à fondre. D'ailleurs, quand la matte est *trop fine,* la scorie qui l'accompagne peut retenir du cuivre, et bien qu'il soit *possible* d'obtenir une matte comparativement fine avec une scorie exempte de cuivre, il n'est ni sûr, ni avantageux de courir le risque de perdre du cuivre.

Quelquefois la matte s'égrène rapidement, ce qui peut provenir d'une fusion imparfaite, ou de la présence d'un excès de sulfure de fer, ou d'un contact trop prolongé avec l'eau. D'autres métaux : le plomb, le zinc, l'antimoine, l'arsenic, etc., altèrent le caractère de la matte.

Voici trois espèces de matte : *bonne, granulée* et *fine,* obtenues par un essayeur expérimenté des Cornouailles et analysées par M. R. Daintree, au laboratoire métallurgique.

	MATTE GRANULÉE		BONNE MATTE		MATTE FINE	
	Analytiq.	Théoriq.	Analytiq.	Théoriq.	Analytiq.	Théoriq.
Cuivre.........	27 74	26 90	58 61	58 28	72 70	73 08
Fer............	35 05	35 70	16 50	17 18	5 42	5 38
Soufre.........	37 10	37 40	24 76	24 54	21 80	21 54
	99 89	100 00	99 87	100 00	99 92	100 00
Formule.......	$2Cu^2S+3Fe^2S^3$		$3Cu^2S+2FeS$		$6Cu^2S+FeS$	
ou.........	$Cu^2S+1\frac{1}{2}Fe^2S^3$		$Cu^2S+\frac{2}{3}FeS$		$Cu^2S+\frac{1}{6}FeS$	

Chacun des chiffres du tableau représente la moyenne de trois analyses de chaque corps. Le cuivre a été déterminé par une solution titrée de cyanure de potassium ; le fer, par une solution titrée de bichromate de potasse, et le soufre à l'état de sulfate de baryte. En comparant ces analyses avec celles des produits de la fonte de cuivre, décrits plus loin, on verra qu'elles correspondent par leur composition aux mattes *bronze, bleue* et *blanche*.

2. *Grillage de la matte.* — On la réduit d'abord en poudre fine dans un mortier en fer ou en bronze (fig. 1, D) ; après avoir enlevé la matte pulvérisée, on passe dans le mortier un peu de poussier de coke ou d'anthracite, que l'on ajoute ensuite à la matte. Ainsi finement divisée, on l'introduit dans un creuset n° 2, ou bien sur un têt.

Si on emploie un têt, il faudra d'abord frotter sa surface interne avec une variété onctueuse de poudre d'hématite qui facilite l'enlèvement de la matte grillée et empêche les pertes par adhésion. Le têt contenant la matte étalée en couche égale, est placé dans un moufle où l'on met autant de têts qu'il en peut tenir commodément. Le grillage s'opère à une température croissant graduellement, en laissant toujours ouverte la porte du moufle. Il faut de temps à autre agiter la matte avec une *spatule de grillage,* en sortant momentanément les creusets du moufle, ou dans l'intérieur du moufle avec une tige. Le grillage se fait plus rapidement dans un moufle et ne demande pas tant d'attention que lorsqu'il s'opère dans le fourneau avec un creuset; si à la fin de l'opération, la matte n'est pas pulvérulente et qu'on aperçoive quelque indice d'agglomération, ou s'il y a quelque raison de supposer que le grillage n'a pas été complet, il faut y ajouter 1 gr. 295 environ de poudre d'anthracite et faire griller de nouveau pendant 10 minutes. Quand le grillage est terminé, on sort le têt du moufle, et quand il est froid on en transvase le contenu dans les creusets prêts pour la fonte. On peut se servir plusieurs fois du même têt pour griller.

On a l'habitude de faire le grillage dans un creuset de petites ou de moyennes dimensions, suivant la quantité de matte. Plusieurs



grillages peuvent se faire à la fois dans le même fourneau. Le fourneau, rempli de combustible jusques près du sommet, on y introduit les creusets qu'on assujettit solidement, en leur donnant une légère inclinaison à l'avant, afin que le courant d'air puisse passer sur la matte en poudre. On met dans chaque creuset une tige de fer (fig. 1, I), l'extrémité la plus large en bas, l'autre extrémité est tenue de la main gauche ou repose contre un support pour faciliter la manipulation. Le grillage commence au rouge sombre, qu'il faut augmenter progressivement jusqu'au rouge intense, aussi rapidement que le comporte un bon grillage. Il faut aussi remuer constamment pendant les 15 ou 20 premières minutes, mais ensuite on n'agite plus que par intervalles. Le temps nécessaire à un grillage complet est d'environ 30 minutes, quelquefois 3/4 d'heure. Si la température est trop basse, il se forme du sulfate basique de cuivre, qui donne une teinte grisâtre à la surface et prolonge la durée du grillage. Une température trop élevée provoque l'agglomération et empêche ainsi le grillage. Quand il y a agglutination, il faut enlever la matte et la triturer avec un peu de poussier de coke ou d'anthracite, la remettre dans le creuset et continuer le grillage ; mais, en pareil cas, il vaut mieux encore la jeter et recommencer. A une température convenable, la poudre demeure à l'état sableux. Dès qu'elle montre le moindre indice de ramollissement ou d'agglomération, il faut aussitôt abaisser la température, en enlevant pendant quelques secondes le creuset et en plaçant au-dessous quelques morceaux de coke froid. Le grillage est complet quand on ne sent plus l'odeur de l'acide sulfureux. On retire alors du fourneau le creuset et la tige, qu'on laisse refroidir : la matte refroidie a une couleur d'un noir grisâtre. Si quelque portion adhère à la tige, on l'enlève avec la râpe et on la remet dans le creuset. Les mêmes creusets servent pour la fonte suivante.

3. *Fonte pour cuivre brut.* — La matte grillée est mélangée dans le creuset avec les fondants convenables et mise ensuite dans le fourneau. La fusion a lieu au bout de dix à quinze



minutes. Elle doit marcher rapidement, et, aussitôt que l'effervescence cesse, le contenu liquide est versé dans une lingotière; quand la scorie a fait prise, on plonge le culot dans l'eau froide et on laisse le tout refroidir. La scorie doit être noire, vitreuse et tendre ; si elle contient du cuivre elle présente des stries ou des taches de couleur rouge; ce qui se reconnaît en examinant l'extérieur de la scorie ou l'intérieur du creuset employé à la fusion. Cette couleur rouge peut être due à un défaut de réduction, à la présence de trop de borax ou à une température trop basse ou trop élevée pendant la fonte; elle peut venir encore de ce que le cuivre a été trop longtemps en fusion : le métal acquiert alors une tendance à s'oxyder et à passer dans la scorie. Il convient d'examiner l'intérieur du creuset et la scorie pour voir s'il n'y a point de grenaille ou de petits globules de métal ; on n'en trouvera pas si la fonte a réussi. Les scories sont conservées pour une opération suivante qui est souvent inutile, bien qu'on la fasse habituellement,

Le culot de cuivre brut doit se détacher facilement de la scorie et avoir une surface nette ; s'il est noir ou couvert de matte, le grillage préalable aura été imparfait, la couche de matte étant due au sulfure non oxydé ou aux sulfates formés dans le grillage qui ont été réduits de nouveau en sulfures. Quand cet inconvénient se présente, il faut tout rejeter et recommencer. Le cuivre brut est généralement convexe à la partie supérieure et légèrement rugueux vers le centre; quand on l'entaille au ciseau, il casse net sous l'étau; sa cassure est terne et d'une teinte grisâtre ou orange ; parfois, quand on l'obtient de minerais purs, il a les propriétés du cuivre fin. Ses caractères varient nécessairement suivant les impuretés. Voici quelques traits caractéristiques dûs à la présence de divers métaux.

Fer. — Il s'y trouve souvent en quantité inférieure à 1 pour 100, et n'offre aucun inconvénient, parce qu'il tend à dégager la scorie du cuivre et qu'il part facilement à l'affinage. Quand la quantité est plus considérable, le cuivre devient plus dur et d'une couleur plus pâle; la convexité de la surface supérieure

du culot augmente; ce dernier se brise avec peine, il est plus difficile à fondre que le cuivre, et il reste quelquefois en masse grossière, imparfaitement fondue. Les conditions qui tendent à favoriser le passage du fer dans le cuivre sont l'excès des agents de réduction et l'élévation de la température.

Les résultats de l'expérience suivante démontreront comment se forme le cuivre ferrifère. Un mélange composé de

	Grammes
Protoxyde de cuivre	12,955
Hématite	6,477
Charbon de bois	6,477
Carbonate de soude	19,432
Borax	1,943

fut exposé dans un creuset de Cornouailles couvert, à une haute température, pendant plus d'une demi-heure. La scorie noire, vitreuse, présentait à la surface extérieure des petites lamelles de couleur rouge ; le culot était bien fondu, net, brillant, d'aspect métallique et d'une couleur de cuivre pâle; il pesait 12 gr. 955. Voici sa composition :

Cuivre	71,08
Fer	28,23
	99,31

Étain. — Il durcit le cuivre et lui donne à l'extérieur une teinte plus brune; quand la proportion ne dépasse pas 5 pour 100, la cassure du cuivre n'est pas beaucoup altérée, bien qu'elle soit d'une couleur un peu plus pâle ; il est difficile de reconnaître la présence de l'étain en petite quantité, d'après les caractères physiques du cuivre, excepté à sa dureté plus grande.

Plomb. — Quand le plomb s'y présente, même en quantité considérable, le culot conserve extérieurement la couleur du cuivre; il est doux et malléable, mais sa cassure est caractéristique, grenue, terne et d'un gris bleuâtre. En présence du plomb, le culot est souvent accompagné d'une matte, le sulfate de plomb formé pendant le

grillage étant réduit pendant la fusion. Le plomb est la *bête noire* de l'essayeur de cuivre.

Antimoine. — Il rend le cuivre dur et fragile et communique à la cassure une couleur terne d'un gris jaunâtre ; quand il excède 10 pour 100, la cassure a une couleur gris de fer et le cuivre est très-friable.

Zinc. — On ne le reconnaît pas facilement quand il est en petite quantité, parce qu'alors sa présence n'altère presque pas les caractères du cuivre; il tend à communiquer au cuivre une couleur jaune et une cassure cristalline et fibreuse.

Arsenic. — Il rend le cuivre plus dur, friable et d'une couleur plus grise.

Nickel. — Il s'y trouve occasionnellement et donne de la dureté au cuivre, de même qu'une couleur plus pâle.

Argent. — Il se rencontre souvent dans le cuivre provenant de minerais gris, mais sa présence en petite quantité ne peut se découvrir par aucun changement dans les caractères physiques du cuivre.

Or. — Il est rarement en quantité appréciable, mais quelquefois il accompagne l'argent.

4. *Affinage.* — Le creuset employé pour la fusion du cuivre brut sert ordinairement pour l'affinage. L'opération se fait ainsi : le creuset est bien enterré dans le feu, de telle sorte que le centre soit situé sous la ligne de jonction des deux briques qui ferment le fourneau; parvenu au rouge vif, on y laisse tomber rapidement le culot de cuivre brut, on ferme le fourneau et l'on surveille attentivement l'intérieur du creuset entre l'interstice des deux briques. La fusion a bientôt lieu et il se produit à la surface terne du métal un léger dégagement du gaz; au bout de quelques instants, la couche s'éclaircit rapidement et la surface devient brillante et lumineuse sur les bords; au centre se réfléchit une vive lumière d'un vert bleuâtre, désignée techniquement sous le nom d'*éclair ;* (en anglais, *l'étoile* ou *l'œil).* Alors on projette promptement sur la surface du culot le flux d'affinage seul ou mélangé avec du sel, à l'aide

de la cuillère en cuivre (fig. 1, F), et on ferme le fourneau ; au bout de deux minutes environ, on enlève le creuset et on en verse le contenu dans une lingotière. Le culot doit sortir couvert de scorie ; quand il est solidifié, on le saisit avec la pince et on le plonge dans l'eau par sa face inférieure ; de cette façon, la scorie se détache facilement. L'opération entière dure de 5 à 10 minutes.

La *scorie* est grise, couleur de chair, rosée, ou d'un rouge pâle, et se sépare sans peine du culot ; quelquefois elle est bleue, d'un vert bleuâtre, ou verte par le protoxyde de cuivre ; la présence de l'oxydule de cuivre la colore en rouge foncé ; alors le cuivre a été trop oxydé avant l'introduction du mélange d'affinage ou bien du flux même qui était trop *vif,* c'est-à-dire trop oxydant.

Le *culot* affiné est plus ou moins plat ; il est recouvert à la partie supérieure d'une pellicule mince d'un rouge orange ; le cuivre est mou, malléable, tenace et se brise difficilement ; sa cassure est très-soyeuse. Plus communément, il est *plus sec* et offre une dentelure à la partie supérieure ; quand on le brise en travers, la cassure est grenue et d'une couleur rouge pourprée. S'il n'est pas suffisamment affiné, le cuivre ressemble plus, extérieurement et par sa cassure, au cuivre brut ; dans ce cas, il faut répéter l'affinage. Trop affiné, le cuivre est recouvert d'une pellicule épaisse, rouge, rosée ou rouge cramoisi, on dit alors qu'il est *brûlé.* La scorie rouge adhère au culot qui est fragile et présente une cassure légèrement poreuse, d'un rouge foncé.

On emploie généralement du sel pour affiner ; il sert à étendre et à modérer l'action trop rapide du flux d'affinage et facilite l'élimination de l'antimoine, du plomb, etc. ; mais on se sert aussi du flux seul. Si le flux est trop *vif,* ou trop faible, on en modifie l'influence en ajoutant une petite quantité de tartre, ou de nitre, avant de le projeter dans le creuset. Quand le cuivre brut est très-impur par la présence du fer, de l'étain, du plomb, de l'antimoine, du zinc, etc., on peut, en introduisant le culot dans le creuset, ajouter utilement une petite quantité de borax ; l'oxyde est dissous et le culot devient plus net. Quelquefois on est obligé d'enlever le creuset et

de le remuer légèrement pour briser la croûte formée à la surface du culot. Quelques essayeurs soumettent, avant de l'affiner, le culot de cuivre grossier, à une ou plusieurs fontes avec des flux; ce procédé s'appelle *lavage*.

Il est difficile d'éliminer le *plomb* sans laisser passer un peu de cuivre dans la scorie.

L'expulsion de l'*antimoine* est également difficile, et on ajoute généralement une petite quantité de plomb pour la favoriser; mais on l'élimine sans le secours du plomb, en employant un flux d'affinage un peu plus oxydant.

L'*étain* retarde l'apparition de l'éclair.

L'*argent*, dont la proportion dans le minerai excède rarement 1 p. 0/0, reste dans le cuivre après l'affinage. La totalité, ou à peu près, de l'argent contenu primitivement dans le minerai, se concentre alors dans le cuivre: s'il y est en quantité suffisante pour altérer matériellement la proportion de cuivre, on coupelle le culot pour en extraire l'argent, et on déduit le poids de l'argent du poids total du culot de cuivre.

Purification des scories d'affinage. — La scorie d'affinage contient du cuivre. On la pulvérise grossièrement pour la mélanger avec un peu de tartre, de charbon de bois, etc., la fondre et la couler dans une lingotière. Quand elle est froide, on la brise et on l'examine avec soin pour en retirer la grenaille de cuivre. La grenaille recueillie pèse ordinairement de 0 gr. 065 à 0 gr. 300, suivant le poids et la pureté du culot soumis à l'affinage et suivant l'habileté de l'opérateur; on en ajoute le poids à celui du culot de cuivre fin; les essayeurs de cuivre affinent toujours la grenaille, mais le poids est souvent si minime, qu'*en pratique* leur perte est insignifiante. La fonte des scories exige de 10 à 15 minutes; elles sont le plus souvent noires. Si l'on croit nécessaire d'essayer les scories provenant de la fonte du cuivre brut, on peut les mélanger avec les scories d'affinage et une même fusion suffit pour les deux.

Perte de cuivre par cette méthode d'essai. — S'il se produit

quelque déchet dans le grillage préliminaire ou dans la fonte pour matte, il provient de quelques particules métalliques emportées dans la calcination ou de quelques grains de matte enchevêtrés et retenus dans la scorie. C'est dans la fonte pour cuivre brut et dans l'affinage qu'a lieu la principale perte de métal ; car si on essaye chimiquement les scories, on trouve qu'elles contiennent de petites quantités de cuivre, dont la proportion varie suivant la richesse du minerai, la quantité et la nature des métaux étrangers et surtout du plomb. Les différences entre les résultats obtenus par différents essayeurs tiennent surtout à la manière dont on conduit l'affinage. C'est la partie de l'opération qui demande le plus d'habileté et de coup d'œil ; la négligence ou le défaut d'expérience peuvent faire perdre une grande quantité de cuivre. Le déchet est en raison inverse de la richesse du minerai ; mais la différence entre deux essais, l'un par la voie *sèche* et l'autre par la voie *humide,* augmente avec la richesse du minerai. Il faut prendre cette affirmation dans un sens général, car la présence d'autres métaux, la nature du minerai, etc., modifient considérablement le résultat d'un essai par la voie sèche (1).

Méthodes d'essai pour des variétés particulières de minerais et d'autres produits cuivreux.

Cuivre natif. — Une simple fusion avec une petite quantité de tartre, de charbon de bois ou de carbonate de soude, suffit souvent pour produire un culot de cuivre *fin ;* sinon, on soumet le culot au procédé d'affinage. Dans l'un et l'autre cas, les scories doivent être *purifiées* comme d'habitude en les refondant avec du flux. S'il

(1) ***Méthode allemande d'essai pour les minerais de cuivre.*** — Il n'y a pas lieu de décrire ici cette méthode. Le cuivre, quant il n'est pas à l'état d'oxyde dans le minerai, est converti en oxyde par un *grillage doux.* Le produit grillé est fondu avec du borax et des flux noirs, ce qui donne plus ou moins de pureté au cuivre. On affine le cuivre réduit par scorification avec du plomb dans un moufle ; on s'arrange pour compenser la perte du cuivre dans la scorie. Cette méthode d'essai est très-inexacte.



y a mélange d'oxyde, de carbonate, etc., il faut augmenter la proportion des agents réducteurs.

Le *cuivre* en *barre* exige généralement la fusion et l'affinage. Il est bon de vernir l'intérieur des creusets avant de s'en servir, ce qui s'obtient facilement en y fondant un peu de borax.

Oxychlorure de cuivre. — On le fait fondre directement avec du carbonate de soude et un agent réducteur, comme le charbon de bois, le tartre, etc. On ne gagne rien à griller. Le cuivre brut est ensuite affiné, si cela est nécessaire.

Matte. — Matte riche. 1. — Il faut la réduire en poudre et la griller dans un creuset avec les précautions habituelles. Pour compléter le grillage on le mélange ensuite avec 1 gr. 300 à 1 gr. 600 de poussier de coke ou d'anthracite et on grille de nouveau. Si on ne la traite pas ainsi, elle peut retenir des sulfates qui occasionneraient un déchet et produiraient une matte dans la fonte pour cuivre brut. 2. — On fond pour cuivre brut. 3. — On affine. Comme la matte anglaise est généralement pauvre en cuivre, il faut d'abord enlever une partie du soufre et du fer par un grillage partiel, ou encore en y ajoutant du nitre; ensuite il faut fondre pour matte et l'opération suit son cours habituel.

Scories. — Ce sont généralement des silicates de protoxyde de fer, etc., contenant du cuivre. La meilleure méthode de purification consiste à les fondre directement avec de la pyrite de fer et à concentrer ainsi le cuivre dans une sorte de matte grossière.

Métaux étrangers qui se rencontrent dans les minerais de cuivre. etc.

Étain. — Il se présente dans les minerais de cuivre à l'état d'oxyde d'étain ou de sulfure d'étain et de cuivre. A l'état d'oxyde, la plus grande partie est entraînée dans la scorie par la fusion avec le nitre, etc.; mais quand il existe à l'état de sulfure, ou quand il y a en présence une forte proportion d'autres

sulfures, le minerai doit être soumis, avant la fonte pour matte, à un grillage préliminaire, de façon à produire une matte plus riche; dans ce cas, l'étain tend à passer dans la scorie comme oxyde.

Fer. — Il se rencontre à l'état de pyrite de fer, de pyrite arsénicale, de mispickel, d'oxyde, etc. La calcination ou l'emploi du nitre font passer très-facilement tout le fer dans la scorie à l'état d'oxyde.

Zinc. — On le trouve souvent à l'état de sulfure (blende). Le grillage ou le nitre sont les seuls moyens employés pour oxyder le zinc et l'entraîner dans la scorie, en ayant soin de retenir assez de fer et de soufre pour former une matte convenable.

Plomb. — Il se rencontre dans les minerais de cuivre gris, à l'état de sulfure de plomb (galène). Sa présence donne beaucoup d'embarras à l'essayeur de cuivre, parce qu'on ne peut le faire passer dans la scorie, même par un grillage prolongé, et qu'il se retrouve dans la matte et dans le cuivre brut. Voici la meilleure méthode de traiter un minerai contenant du plomb. — S'il tient de la pyrite de fer, on peut se passer du grillage préliminaire ou de l'addition de nitre et le faire fondre de suite pour matte; quand il est en fusion, on y laisse tomber quelques décigrammes de fil de fer ou on y plonge pendant 10 minutes environ l'extrémité d'une tige mince de fer. On peut alors retirer la tige et couler la matte qu'on laisse refroidir. En détachant la matte, le plomb se trouve au fond sous forme de culot, ou bien, s'il est en petite quantité, disséminé en grenaille. On peut le séparer de la matte en la triturant dans un mortier; on retire alors les grenailles de métal aplaties. La matte peut ensuite être traitée comme un minerai de cuivre pyriteux, suivant la méthode ordinaire. Le plomb contiendra un peu de cuivre que l'on recherchera par la voie humide. Si le minerai ne tient pas de la pyrite de fer, il faut en ajouter comme pour les minerais gris, etc. On éprouve d'abord quelque difficulté à appliquer cette méthode, quand il s'agit de déterminer exactement les conditions de chaque minerai; mais c'est la plus efficace que nous connaissions, et si on l'emploie convenablement, on

n'éprouve plus aucune difficulté, du fait du plomb pour le grillage de la matte et la fusion pour cuivre brut, etc.

Antimoine. — Il se trouve généralement dans quelques variétés de *fahlerz.* Pour quelques minerais riches, la meilleure méthode consiste à griller dans un creuset, en ayant grand soin, pendant l'opération, d'empêcher l'agglomération; on maintient une basse température, à cause de la grande fusibilité du minerai; par ce moyen, l'antimoine est oxydé et s'échappe en grande partie à l'état de vapeur, sous forme d'oxyde antimonique (SbO^3). Le minerai grillé est mélangé avec du poussier de coke ou d'anthracite et grillé de nouveau. On le fait fondre ensuite pour cuivre brut, avec addition de plus de carbonate de soude et de moins de borax que d'ordinaire. Si le minerai est pauvre, il faut le fondre après grillage, pour matte, avec addition de fer et de soufre, etc.

Arsenic. — S'il existe de l'arsenic dans les minerais gris, on les traitera de la même façon que les minerais antimonieux ; s'il est à l'état de mispickel, de pyrite de fer arsénicale, etc., le minerai peut être grillé partiellement, ou traité avec du nitre dans la fonte pour matte. Quand il se trouve dans la matte, celle-ci devra être mélangée, après grillage, avec un peu de poussier de coke ou de charbon de bois, et grillée de nouveau pour réduire les arseniates basiques qui se forment toujours pendant cette opération, et pour chasser l'arsenic aussi complétement que possible.

ESSAI DU CUIVRE PAR LA VOIE HUMIDE

On connaît plusieurs procédés pour doser le cuivre par la *voie humide*, c'est-à-dire, à l'aide de réactifs liquides, mais il y en a peu qui soient applicables au dosage des minerais, soit qu'ils prennent trop de temps, soit qu'ils ne conviennent pas en pratique. Les méthodes par la voie humide donnent des résultats plus exacts que ceux de la voie *sèche :* quelleque soit la méthode employée, ou la localité où se fait l'essai, si les échantillons ont été bien choisis, les résultats s'accorderont toujours parfaitement ; on ne peut en dire

autant de la voie sèche. On indiquera seulement ici les méthodes qu'une longue expérience nous a fait considérer comme les meilleures.

Échantillonnage. — L'échantillon ayant été préparé, comme pour la voie sèche, on prend une petite quantité de minerai, soit environ 6 grammes, qu'on réduit en poudre très-fine.

QUANTITÉS A PRENDRE POUR UN ESSAI

	Grammes
Minerais contenant environ 30 pour 100 de cuivre.....	0,650
Minerais contenant de 4 à 30 —	1,300
Minerais au dessous de 4 —	3,250

La balance doit pouvoir peser 30 gr., et être sensible à un demi-milligramme. On se sert ordinairement d'une balance de précision avec un léger plateau d'argent, de platine ou de porcelaine, pour y peser le minerai.

Cyanure de potassium.

En 1851, M. Henry Parkes fit connaître ce procédé applicable à l'essai des minerais de cuivre. On y a eu souvent recours depuis, dans l'Amérique du sud (les minerais consistent surtout en oxydes, carbonates, silicates et oxychlorures), et il a presque partout remplacé la méthode de précipitation par le fer. On l'a appliqué aussi en Angleterre au dosage du cuivre dans les scories, etc.; mais comme les minerais de cuivre sont vendus et achetés en Angleterre d'après l'essai par la voie sèche, l'application de ce procédé y a été assez restreinte. De toutes les méthodes pratiquées à l'aide de solutions titrées, connues jusqu'à présent, c'est certainement celle qui s'adapte le mieux et le plus directement à l'essai des minerais de cuivre, parce que le fer n'intervient pas dans l'opération, et que souvent il n'est pas nécessaire de filtrer. Comme toutes les méthodes, elle exige, pour être conduite habilement, de l'expérience;



mais des milliers d'essais, faits par divers chimistes, ont prouvé pleinement qu'elle peut donner des résultats exacts à 0,1 ou 0,2 pour 100 près; ces résultats, sur les mêmes échantillons de minerai, s'approchent de très-près, bien qu'obtenus par différents manipulateurs. On rencontre toujours des difficultés en essayant un nouveau procédé; mais l'opérateur ne doit pas le condamner, s'il ne réussit pas du premier coup.

Quand on verse peu à peu une dissolution de cyanure de potassium dans une liqueur ammoniacale de cuivre, cette dernière perd progressivement sa couleur et finit par devenir complétement incolore; c'est sur cette réaction que repose la détermination du cuivre par le cyanure de potassium. En recherchant, par un essai direct, la quantité de cyanure de potassium nécessaire pour faire disparaître la couleur d'une liqueur ammoniacale contenant un poids donné de cuivre, il est facile, au moyen d'une expérience comparative, de doser le cuivre que renferme un poids donné de minerai.

La description de ce procédé se subdivise ainsi : — Appareil, liqueur titrée et mode d'opérer.

Appareil. — Il est inutile d'entrer dans des détails nouveaux sur les appareils en usage dans les laboratoires de chimie, tels que flacons, conserves, entonnoirs, etc. Leur nombre dépend du nombre des essais à faire. Le seul vase spécial nécessaire ici est une *burette.* Celle qu'on emploie généralement est connue sous le nom de burette anglaise ou alcalimètre; elle a environ 0^m 45 de hauteur, 0^m 013 de diamètre intérieur et 0^m 016 de diamètre extérieur; sa capacité est de 65 centimètres cubes environ, graduée en 200 degrés. Quand on fait plusieurs essais en même temps, les burettes dites de Mohr sont les meilleures. La figure 2 en représente une de la capacité indiquée et divisée en 200 degrés; elle est fixée sur un support pour en faciliter la manipulation. A la partie supérieure est adapté un bouchon, à travers lequel passe un morceau de tube en verre qui sert à relier, au moyen d'un tube en caoutchouc, la burette avec un flacon ou une fiole contenant la dissolution,

de manière à pouvoir la remplir facilement. Un morceau de tube de verre étiré en pointe, est rattaché par un tuyau de caoutchouc à la partie inférieure de la burette, afin de pouvoir, en serrant (voir fig. 2, *b*) la vis de pression sur le tuyau de caoutchouc, régler l'écoulement de la liqueur avec une grande exactitude. La burette peut être élevée ou abaissée à l'aide des bras et des vis glissant le long de la tige du support. Le nombre des burettes est déterminé par les besoins de l'essayeur. Une seule personne peut conduire simultanément un nombre quelconque d'essais avec ces burettes ; on en adapte plusieurs au même support, ou on les fixe sur une table par des pieds à pattes.

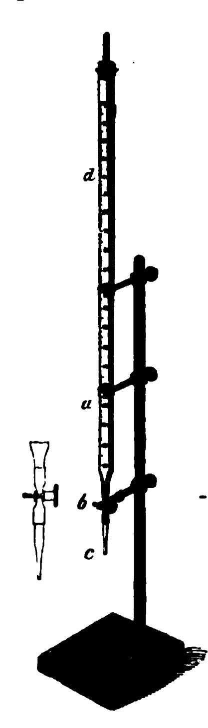


Fig. 2. Burette Mohr.

Liqueur titrée. — 100 grammes de cyanure de potassium peuvent se dissoudre dans 1 litre 753 d'eau. Ce sel est déliquescent, et ne doit pas rester exposé à l'air ; il est très-soluble dans l'eau, et on peut se servir immédiatement de la solution. La quantité indiquée donnera une liqueur titrée, dont 50 grammes équivaudront à environ 0 gr. 50 de cuivre. Le cyanure employé dans la photographie est le meilleur, parce que la dissolution peut être conservée longtemps sans se décolorer.

Si l'on emploie du cyanure de potassium ordinaire, 100 grammes n'exigeront, pour se dissoudre, que 1 lit. 218 d'eau. On ne peut conserver la solution ainsi préparée que peu de jours sans qu'elle se décolore et s'épaississe ; mais, quand on l'emploie immédiatement, elle convient très-bien.

On objecte contre l'usage du cyanure de potassium dans les solutions titrées, sa facilité à se décomposer. Quand on doit faire de nombreux essais, cette objection est sans importance, parce que la décomposition et l'altération de la solution ne s'opèrent qu'à la longue. Ainsi un volume considérable de liqueur dont on

s'était servi de temps à autre, a présenté les différences suivantes :

	Grammes		Grammes de cuivre
Oct. 26, 1858........... ...	100	=	1.006
Juillet 25, 1859.......	100	=	0.984
Mars 20, 1860............	100	=	0.945
Juin 1860................	100	=	0.892

On voit par là qu'il faut beaucoup de temps pour produire une altération sensible dans le titre de la dissolution ; il suffit de vérifier le titre une fois par semaine. On la garde dans des flacons en verre à bouteilles, en évitant de se servir de verre à base de plomb; car, à la longue, la liqueur agit, même sur le verre à bouteilles qui se décompose, et il se forme un léger dépôt sous forme de paillettes.

On titre ainsi la liqueur de cyanure de potassium :—On pèse avec soin trois morceaux de cuivre galvanique pur, préalablement décapés à l'acide chlorhydrique ou à l'acide azotique étendu, puis lavés et séchés. Le poids de ces morceaux varie de 0 gr. 250 à 0 gr. 500 chacun. On fait dissoudre chaque morceau dans un flacon d'un demi-litre avec de l'acide azotique dilué, et on fait bouillir la dissolution pour chasser toutes les vapeurs acides ; on l'étend dans un quart de litre d'eau environ et on la traite par un excès d'ammoniaque jusqu'à ce qu'elle acquière une couleur bleu foncé. On remplit la burette avec la liqueur de cyanure de potassium jusqu'au trait de la division la plus haute. Quand la dissolution de cuivre est complétement froide, on place le flacon qui la contient sous la burette et on y laisse couler peu à peu la solution de cyanure, jusqu'à ce que la couleur ait presque disparu et soit remplacée par une faible teinte lilas. On lit alors sur la burette le nombre de divisions qu'il a fallu employer pour opérer la décoloration. On procède de la même manière pour les deuxième et troisième morceaux de cuivre ; et, avec les données de ces essais, on calcule la quantité de cuivre correspondante à 100 grammes de solution de cyanure de potassium, puis on en prend la moyenne

qui sert de titre. Le tableau suivant indique comment on devra se servir des résultats obtenus :

Nos	Poids de cuivre employé	Nombre de degrés de la liqueur de cyanure de potassium	Calcul de la quantité de cuivre. 200 divisions = 100 gr. de la liqueur titrée
	Grammes		Grammes
1	0.3274	100 0	0.655
2	0.4369	132 5	0.659
3	0.3339	101 0	0.661
		Moyenne............	0.658

Si les deux premiers résultats concordent, il est inutile d'en chercher un troisième. Au lieu de titrer, comme on vient de le dire, on peut faire le calcul de telle sorte que le nombre de divisions de la liqueur équivalant à 1 gramme de cuivre, serve de base pour évaluer la proportion du cuivre dans le minerai.

Méthode d'essai. — Un poids connu de minerai est placé dans un flacon fermé avec un bouchon de verre ; on l'humecte avec de l'acide sulfurique concentré, puis on ajoute de l'acide azotique concentré et on fait digérer le tout à une douce chaleur, en ajoutant avec précaution, de temps à autre, de l'acide azotique jusqu'à disparition *des vapeurs nitreuses.* La dissolution est étendue d'un peu d'eau et réchauffée ; quand le minerai est complétement décomposé, on transvase le contenu, sans filtrer, dans un flacon d'un demi-litre, et on l'étend avec environ $0^{\text{lit.}}250$ à $0^{\text{lit.}}400$ d'eau ; on ajoute ensuite un excès d'ammoniaque et on laisse *refroidir complétement* la dissolution. Quand elle est froide, sans tenir compte de la quantité de sesquioxyde de fer hydraté qui peut exister, on ajoute la liqueur de cyanure de potassium *progressivement* et *avec précaution,* en agitant de temps à autre la dissolution de cuivre, jusqu'à ce que la couleur soit à peine perceptible et montre seulement une légère teinte lilas. On lit alors le nombre de divisions et on calcule la proportion du cuivre. Exemple : — 200 degrés

de la burette sont équivalents à 1 gr. de cuivre ; 2 gr. de minerai de cuivre ont nécessité, pour la décoloration, 105 degrés par conséquent :

Degrés		Degrés		Cuivre		Cuivre
200	:	105	::	1	:	0.525

0.525 × 5 = 2.625 pour 100 de cuivre.

La décoloration exige d'une demi-heure à trois quarts d'heure, suivant la quantité de cuivre. En ajoutant le cyanure très-lentement, surtout vers la fin de l'essai, la teinte finale doit persister pendant dix minutes, ou à peu près. Pour aider à reconnaître la nuance de la dissolution, on place sous le flacon et derrière lui, une tuile blanche vernissée ou une feuille de papier blanc. Quand le minerai est sulfuré, il s'oxyde complétement en prenant les précautions ordinaires, par les acides sulfurique et azotique ; mais s'il reste quelques globules de soufre, on peut très-facilement les extraire après avoir dilué la solution, puis on les fait brûler, et le résidu, s'il y en a un, après avoir été mis à digérer dans l'acide azotique, s'ajoute à la masse de la solution. Si l'on éprouve quelque difficulté à dissoudre les sulfates basiques formés, on peut ajouter utilement un peu d'acide chlorhydrique. Quand il y a de l'argent, on s'en débarrasse en ajoutant de l'acide chlorhydrique et en filtrant.

Le sesquioxyde de fer donne à la solution ammoniacale une apparence verdâtre, et la meilleure manière d'observer alors la teinte de la solution, consiste à tenir la surface du liquide à la hauteur de l'œil. Avec un peu de pratique, l'altération de teinte due à la présence de l'oxyde de fer donnera des indications suffisantes jusqu'à l'achèvement de l'essai, car la couleur brune rougeâtre devient plus nette à mesure que l'opération avance. Quand l'essai est terminé, le sesquioxyde de fer ne contient plus de cuivre, la partie d'abord retenue ayant passé dans la solution pendant la décoloration. Il ne faut pas éliminer pendant l'essai le sesquioxyde de fer par filtrage, autrement il retiendrait une quantité considérable de cuivre qu'on ne pourrait enlever complétement, même

par l'ammoniaque concentrée. En ajoutant avec précaution du cyanure de potassium à une liqueur ammoniacale de cuivre mélangée avec du sesquioxyde de fer, ce dernier peut être complétement débarrassé de cuivre. Dès qu'on a déterminé le cuivre, le sesquioxyde de fer est filtré, lavé, dissous dans l'acide chlorhydrique, puis réduit par le zinc à l'état de protochlorure, et l'on calcule la quantité de fer au moyen d'une solution titrée de bichromate ou de permanganate de potasse.

Influence des autres métaux. — Les expériences résumées dans le tableau de la page suivante ont été faites pour déterminer cette influence dans les opérations que nous venons de décrire. Le cuivre avait été dissous dans de l'acide azotique étendu dans environ 250 c. cubes d'eau, puis l'on ajoutait un excès d'ammoniaque à la liqueur. Dans chaque cas, la quantité de dissolution de métal étranger ajouté, contenait 0 gr. 324 de métal.

On verra par ces divers essais que les métaux qui influent matériellement, sont l'argent, le nickel, le cobalt et le zinc. Il faut observer certaines précautions en présence des métaux suivants :

Fer — Le fer, à l'état de sesquioxyde, n'intervient que comme agent mécanique; la présence d'une grande quantité de ce métal prolonge quelque peu la durée de l'opération, parce qu'il aut laisser reposer le résidu pour observer la nuance de la dissolution. Quand il existe à l'état d'arseniate, il est soluble dans 'ammoniaque et forme, au contact du cuivre, une solution d'un vert brunâtre; on peut aisément y remédier en ajoutant un peu de dissolution de sulfate de magnésie; la magnésie se combine avec l'acide arsénique, et la liqueur acquiert, après quelques minutes, la teinte convenable. On peut alors continuer l'essai, comme d'habitude, sans filtrer.

Manganèse. — Le manganèse existe rarement en quantité suffisante dans les minerais de cuivre pour influer sur les opérations. On peut, d'ailleurs, le précipiter complétement à l'état de peroxyde par l'addition de carbonate d'ammoniaque et de quelques gouttes

Poids du cuivre galvanique employé	Évaluation faite en présence des corps suivants	Observations	Nombre de grammes de dissolution de cyanure de potassium employés	Calcul de la quantité de cuivre 100 grammes de la liqueur titrée =
Grammes			Grammes	Grammes
0.3462	... ...	... ...	58.943	0.5873
0.3676	... ...	... ...	62.182	0.5910
0.2750	... ...	... ...	46.636	0.5875
0.4084	Sesquioxyde de fer..	Ajouté à l'état de sesquichlorure avant l'addition de l'ammoniaque	69.307	0.5890
0.5279	Plomb, antimoine, étain et bismuth...	Ajouté à l'état de chlorure avant l'addition de l'ammoniaque....	87.443	0.5960
0.6953	— —	— — —	116.591	0.5960
0.4304	Nickel..............	Ajouté à l'état de sulfate avant l'addition de l'ammoniaque; le cyanure ne formait pas de précipité et la solution n'était pas décolorée, mais restait jaune après l'addition de 105 gr. de dissolution........................	....	....
0.4152	Cobalt..............	Ajouté à l'état de chlorure avant l'ammoniaque; il se formait un précipité pendant l'opération, mais la solution n'était pas décolorée par 130 gr. de cyanure.	....	....
0.4469	Antimoine..........	Ajouté à l'état de chlorure.......	75.137	0.5948
0.3433	Bismuth	Ajouté à l'état de chlorure; le précipité se forme en faisant dissoudre de nouveau avec addition d'ammoniaque.................	58.943	0.5810
0.3857	Plomb..............	Ajouté à l'état de chlorure; pas de précipité pendant la décoloration	66.068	0.5838
0.3455	Étain........	Ajouté à l'état de chlorure; le précipité se dissout presque complétement par l'ammoniaque, laissant une solution opaline...	58.943	0.5863
0.3044	Arsenic.............	Ajouté à l'état d'acide arsénique..	51.170	0.5974
0.3530	Argent..............	Ajouté à l'état de chlorure précipité; le cyanure de potassium agit sur lui pendant la décoloration.	....	....
0.2562	Argent..............	Ajouté à l'etat de nitrate, il agit comme ci-dessus..............	....	....
0.2528	Zinc................	Ajouté à l'état de chlorure, la solution se décolore par 84 gr. de cyanure, et la solution ammoniacale devient trouble vers la fin de l'expérience................	....	....

de brome, et en chauffant la liqueur ou en la laissant reposer quelque temps. Quand elle est froide, on peut continuer l'essai.

Nickel et cobalt. — Leur présence se découvre généralement pendant l'essai, car la dissolution conserve une teinte jaunâtre, après que la couleur bleue a disparu, par l'addition du cyanure de potassium. Il faut alors séparer préalablement le cuivre par précipitation.

Zinc. — Il existe très-souvent dans les minerais de cuivre sous forme de blende. Il n'offre aucun indice de sa présence pendant l'essai. Quand il s'y rencontre, le cyanure de potassium le convertit d'abord en cyanure avant d'agir sur le cuivre, et le degré de cette attaque est assez constant pour un poids donné de zinc; ainsi, un volume de liqueur de cyanure de potassium égal à 1 gramme de cuivre serait équivalent à environ 3 gr. 5 de zinc. On a essayé de déterminer le zinc en colorant la liqueur ammoniacale, avec une petite quantité de dissolution de cuivre d'un titre connu, et en ajoutant de la dissolution de cyanure jusqu'à ce que la décoloration s'en suive; mais il faut alors que la liqueur cyanurée soit si faible que les résultats ne soient plus visibles.

Arsenic. — Il n'intervient pas, sauı quand il est combiné au fer.

Argent. — Il intervient, mais on s'en débarrasse facilement par l'addition de quelques gouttes d'acide chlorhydrique et en filtrant avant l'addition de l'ammoniaque; on facilite beaucoup la précipitation du chlorure en agitant ou en faisant chauffer.

Plomb, étain, antımoıne, bismuth ; — Ils n'agissent pas.

Quand le zinc, le nickel, et le cobalt se rencontrent, il faut d'abord séparer le cuivre, ce qui peut se faire :

a. Par précipitation dans une solution d'acide sulfurique étendu, au moyen d'une lame de fer et sans acide azotique; on fait redissoudre dans l'acide azotique le cuivre précipité, on étend avec de l'eau, etc., et on dose par le cyanure de potassium.

b. En faisant passer de l'hydrogène sulfuré à travers la solution acide, en filtrant et en faisant dissoudre, dans l'acide azotique, le sulfure de cuivre précipité, etc.



c. En précipitant le cuivre par l'hyposulfite de soude et en faisant dissoudre le sous-sulfure de cuivre dans l'acide azotique, etc.; on dose par le cyanure. Cette méthode est la plus rapide et la meilleure; la première cependant est aussi très-pratique.

Mode de précipitation par l'hyposulfite de soude. — Le minerai est attaqué comme d'habitude, par l'ébullition avec les acides sulfurique et azotique; la solution est étendue, filtrée et lavée ; après filtration, le liquide dont le volume est compris entre 0 lit. 250 et 0 lit. 400 est chauffé à l'ébullition ; on ajoute alors avec précaution et par petites quantités, la dissolution d'hyposulfite de soude, et au bout de quelques secondes, la liqueur se fonce rapidement; s'il y a eu assez d'hyposulfite, tout le cuivre sera précipité à l'état de sous-sulfure, mélangé avec du soufre libre, avec dégagement d'acide sulfureux.

On continue à chauffer, et si la totalité du cuivre est éliminée de la solution, le précipité se coagulera pour ainsi dire et se séparera facilement de la liqueur surnageante; enfin, une addition d'hyposulfite produira un précipité blanc de soufre. On jette le tout à chaud, sur un filtre, et le précipité est lavé à l'eau chaude puis séché. Quand il est sec, on le détache soigneusement du filtre sans entraîner de papier; on incinère le filtre avec les particules adhérentes du précipité et le résidu s'ajoute au sous-sulfure de cuivre sec; on fait alors chauffer le tout dans un creuset en porcelaine couvert, au-dessus d'un bec de gaz, jusqu'à ce que l'excès de soufre cesse de brûler sur le bord supérieur du creuset. On pèse le creuset à froid avec son contenu et on en déduit le poids du creuset. Le sous-sulfure doit avoir une couleur terne, d'un noir grisâtre. Si on a quelque doute sur le résidu, on peut l'incinérer de nouveau avec un mélange de soufre et le peser. On retranche le poids des cendres du filtre, et au moyen du poids du sous-sulfure de cuivre, on évalue la quantité de cuivre. 100 parties de sous-sulfure de cuivre contiennent 79,85 parties de cuivre. S'il reste de l'oxyde noir, il n'y a pas lieu de s'en préoccuper, parce qu'il contient la même quantité de cuivre que le sous-sulfure, et que, par conséquent, il ne modifie pas le ré-

sultat. Après avoir pesé, il faut voir si le sous-sulfure ne renferme pas d'autres métaux. Cette méthode peut s'employer pour séparer le cuivre du nickel, du cobalt, du manganèse, etc. L'hyposulfite de soude était usité depuis plusieurs années, en Angleterre, avant que Fresenius eût décrit ce procédé de dosage.

Pour l'essai des minerais pyriteux principalement, au lieu d'attaquer directement par les acides, on peut, après pesage, les griller partiellement dans une capsule en porcelaine, dans un moufle ou sur un bec de gaz, pendant environ 10 minutes; il s'échappe ainsi une grande proportion de soufre. On fait ensuite bouillir le minerai grillé dans de l'acide azotique pendant 20 minutes ou une demi-heure; le cuivre se dissout, et une partie de l'oxyde de fer demeure insoluble. Quand on a un grand nombre d'essais à faire, on a quelquefois recours à cette méthode pour économiser l'acide azotique; car on épargne toute la portion d'acide qui serait décomposée dans l'oxydation du soufre. On évite aussi l'ennui des globules de soufre qui restent parfois après une ébullition prolongée du minerai dans l'acide azotique. Il est avantageux, surtout pour la méthode d'essai par le cyanure, qu'une partie du fer demeure à l'état d'oxyde insoluble après grillage et ébullition dans l'acide azotique. Quand on attaque convenablement le minerai, la teneur en cuivre du résidu, quand il en reste, est insignifiante.

Il est quelquefois difficile, sinon impossible, dans l'essai des minerais pauvres, où le cuivre est disséminé à travers une grande quantité de gangue, comme dans les chistes argileux, etc., d'extraire les dernières parcelles de cuivre par l'acide; dans ce cas, on peut griller le minerai et le fondre ensuite avec du bisulfate de potasse, etc., le dosage se continue comme à l'ordinaire. Cette méthode sert aussi à déterminer le cuivre dans les scories.

Nous citerons comme exemple, les résultats suivants, obtenus sur le même minerai, par diverses personnes, employant des méthodes différentes.

Des pyrites de fer contenant du cuivre pyriteux ont donné :

	Cuivre pour 100
En faisant bouillir le minerai dans l'acide azotique et en dosant directement le cuivre par le cyanure de potassium (Par M. R. Smith)........	6 04
En grillant le minerai avant de le faire bouillir avec l'acide azotique (Par M. R. Smith).......	6 057
En précipitant par l'hyposulfite de soude et en pesant à l'état de sous-sulfure (Par M. C. Tookey)...............................	6 02
Par le cyanure de potassium (Par une seconde personne)........................	6 12
Par le cyanure de potassium (Par une troisième personne)........................	5 98
Par la voie sèche.........................	5 80

Dosage par une dissolution titrée d'hyposulfite de soude.

Ce procédé décrit pour la première fois par M. E. O. Brown (1) est très-employé dans le laboratoire chimique de l'arsenal royal de Woolwich, pour doser le cuivre du métal à canon. Il est spécialement adopté pour le dosage, dans les variétés commerciales de cuivre, de bronze, etc., où le plomb ni le fer ne se rencontrent pas en grande quantité. Il exige quelques modifications pour s'appliquer à l'essai des minerais. Ce procédé est fondé sur la réaction entre l'iode et l'acide hyposulfureux ; il se produit alors de l'acide iodhydrique et tetrathionique? La fin de cette réaction se manifeste par la couleur blanche que prend une solution d'amidon ajoutée pendant la réaction. De légères variations de température, ou des différences dans le mode de manipulation n'affectent en rien les résultats.

Voici les réactifs nécessaires :

1. Une dissolution d'hyposulfite de soude que l'on prépare, en

(1) *Quaterly journal of the Chemical Society.* Avril 1857.

faisant dissoudre 84 gr. de ce sel cristallisé dans 2 litres d'eau, et que l'on titre, d'après le procédé déjà décrit, avec des morceaux pesés de cuivre pur galvanique; on prend pour titre la moyenne des résultats.

2. Iodure de potassium. On emploie ce sel en cristaux; il faut qu'il soit exempt d'iodate de potasse.

3. Liqueur amidonnée. On la prépare en faisant bouillir de l'amidon dans une grande quantité d'eau et en la laissant reposer jusqu'à ce que le résidu insoluble tombe au fond; on se sert de la liqueur limpide après avoir décanté.

Mode d'essai. — On fait dissoudre de 0gr.500 à 0gr.650 de cuivre ou d'alliage dans de l'acide azotique faible; l'acide nitreux se dégage par l'ébullition. A cette dissolution étendue d'une petite quantité d'eau, on ajoute du carbonate de soude jusqu'à ce que le cuivre commence à se précipiter. On traite ensuite la dissolution par un excès d'acide acétique pur, on la verse dans un flacon et on l'étend avec de l'eau. On jette dans ce flacon environ 4 grammes d'iodure de potassium qu'on laisse dissoudre. On verse alors la liqueur titrée d'hyposulfite de soude jusqu'à ce que la plus grande partie de l'iode pur disparaisse et que la solution prenne une teinte jaunâtre. On ajoute ensuite un peu de la liqueur amidonnée, et on continue à verser avec précaution l'hyposulfite de soude usqu'à ce que le blanchîment soit complet, en d'autres termes, jusqu'à ce que la solution soit incolore. On lit alors le nombre de degrés sur la burette contenant la liqueur titrée, et on en déduit la quantité de cuivre.

Comme le fer accompagne généralement les minerais de cuivre, et que la couleur rouge de l'acétate de fer fait éprouver quelques difficultés pour suivre la réaction de l'hyposulfite pendant l'opération, il est nécessaire, pour rendre ce procédé applicable à la détermination du cuivre dans les minerais (après les avoir décomposés, etc., et éliminé l'acide nitreux), de diluer, de filtrer et de précipiter ensuite le cuivre par l'hyposulfite de soude, puis de faire redissoudre le sous-sulfure de cuivre précipité dans l'acide azoti-

que. On peut alors déterminer le cuivre ainsi qu'il a été dit plus haut.

Quand on ajoute de l'iodure de potassium à la dissolution par l'acide acétique de l'oxyde de cuivre, il se forme un sous-iodure de cuivre, avec dégagement d'une quantité équivalente d'iode libre qui se dissout dans l'excès d'iodure de potassium, et la potasse se combine avec l'acide acétique. Par l'addition de la liqueur d'hyposulfite de soude, l'iode libre se convertit en iodure de sodium, avec formation de tetrathionate de soude. La liqueur amidonnée sert simplement à indiquer la fin de la réaction ; l'iodure bleu d'amidon formé blanchit au fur et à mesure que l'opération s'achève. La réaction peut s'exprimer par la formule suivante :

$$2(CuO, A) + 2Ki = Cu^2I + I + 2(KO, \bar{A})$$
$$I + 2(NaO, S^2O^2) = NaI + NaO, S^4O^5$$

Colorimétrie.

Cette méthode rapide est très-usitée pour déterminer approximativement les proportions de cuivre des scories qui en contiennent seulement de très-faibles proportions Dans les usines à cuivre, même les mieux organisées, il importe d'examiner chimiquement *la scorie des fours* pour voir si elle contient du cuivre ; le fondeur ne doit pas toujours se contenter de leur *aspect*, quand il ne découvre pas à la surface fraîchement cassée une quantité appréciable de matte en grenaille. Dans ce but, on peut essayer utilement la coloration bleue par l'ammoniaque. On a une série de flacons de verre blanc, ayant exactement la même capacité, de forme quadrangulaire, de préférence à la forme cylindrique. Ces flacons sont remplis avec des dissolutions de cuivre dans un excès d'ammoniaque. On met dans le premier flacon 0 gr. 001 de cuivre, dans le second 0 gr. 005, dans le troisième 0 gr. 010, et ainsi de suite. L'intensité de la couleur bleue est proportionnelle à la quantité de métal dissous. Pour essayer

une scorie, on la réduit en poudre fine et on la fait digérer dans l'eau régale; quand l'attaque est complète, on étend la dissolution et on la verse dans un flacon vide, exactement de même forme et de mêmes dimensions que celles de la série contenant les liqueurs ammoniacales de cuivre; pour séparer la silice, on a recours au procédé ordinaire des essais. La scorie, finement pulvérisée, est mise à digérer dans l'acide chlorhydrique, jusqu'à ce qu'elle soit complétement attaquée, et on fait évaporer le tout. On verse de l'acide chlorhydrique sur le résidu sec et, au bout d'une demi-heure environ, on ajoute un peu d'acide azotique ou de chlorate de potasse pour peroxyder le fer. On peut alors aisément séparer la silice par filtration, et la liqueur filtrée est traitée comme ci-dessus. Il faut ajouter de l'ammoniaque en excès et remplir le flacon d'eau, de façon à avoir le *même volume* de liquide que dans un des flacons-types. On compare alors, au point de vue de l'intensité de la coloration, cette liqueur avec celles des flacons-types, et on en déduit approximativement la proportion de cuivre. Il convient que les liqueurs soient très-étendues; autrement la coloration est si intense, qu'on ne peut remarquer aucune différence, même dans les liqueurs contenant des proportions très-différentes de cuivre. Chaque opérateur devra, après quelques expériences préalables, établir la série de liqueurs-types qui lui offre le plus de commodité. Il est à peine nécessaire de faire observer qu'il faut placer les flacons-types dans un bon jour, entre la fenêtre et l'observateur. Il est inutile de filtrer la dissolution après l'addition de l'ammoniaque, pourvu qu'on laisse au précipité de sesquioxyde de fer le temps de se déposer complétement. Le sesquioxyde de fer retient une quantité notable de cuivre, qu'on ne peut séparer même par un grand excès d'ammoniaque. La présence d'oxydes, tels que ceux de nickel, de cobalt, etc., qui se dissolvent dans l'ammoniaque en donnant des liqueurs colorées, rend cette méthode d'essai inexacte.

M. Le Play paraît revendiquer le mérite d'avoir indiqué, le premier, l'essai des scories de cuivre par la colorimétrie. Voici ce qu'il

écrit : « Après de nombreuses tentatives, j'ai été conduit au procédé suivant....., qui ne laisse rien à désirer sous le rapport de la rapidité d'exécution. Le principe de ce procédé consiste à juger de la quantité de cuivre contenue dans une liqueur par l'intensité de la teinte bleue que l'oxyde cuivreux (CuO) dissous dans l'ammoniaque communique à une quantité d'eau déterminée (1). »

Or, Heine avait publié, en 1839, la description d'un procédé identique qu'il avait employé pour évaluer le cuivre des scories (2). La description de M. Le Play n'a paru que neuf ans plus tard. M. Keates nous apprend, d'ailleurs, qu'il s'est servi de ce procédé depuis 1830.

Erreurs de la méthode d'essai par la voie sèche.

Cette question est fort délicate pour les fondeurs du pays de Galles. En effet, dans le traitement gallois on retire une plus grande quantité de cuivre que celle indiquée par les rendements de la méthode d'essai des Cornouailles, c'est-à-dire un *excédant* en dehors du quintal de minerai alloué par tonne, pour compenser les pertes dues au transport des mines aux usines. L'importance de cet excédant est pour les fondeurs un secret. Quel que soit le profit qu'on ait pu retirer, à une autre époque, de cet excédant, il est certain qu'on ne peut plus le considérer comme une source particulière de bénéfice, parce qu'il figure aujourd'hui comme un élément essentiel de la fixation *du prix* des minerais et que le fondeur les paye en conséquence. Quelle que soit la méthode d'essai ou de vente, le mineur ne reçoit pas un centime de plus pour son minerai. Mais il croit volontiers qu'il est victime des fondeurs, et que s'il pouvait fondre lui-même ses minerais, il toucherait de bien plus gros bénéfices. Les fondeurs, en préférant laisser les mineurs dans l'ignorance la plus complète, font soupçonner leur loyauté. L'entente

(1) *Procédés métallurgiques employés dans le pays de Galles*, etc., p. 454.
(2) *Methode zur Ermittelung des Kupfergehalts aus Schlaken.* Bergwerksfreund, 1839, t. I, p. 33.

serait pourtant facile entre les deux parties, si les minerais étaient essayés par un procédé plus exact que celui des Cornouailles, et s'ils étaient vendus à un prix fixé par unité de minerai (soit par quintal), suivant la valeur commerciale actuelle du cuivre.

Il s'agit d'établir maintenant que les *résultats* fournis par la méthode d'essai des Cornouailles, si habilement qu'elle soit pratiquée, sont toujours au-dessous de la teneur réelle des minerais. Nous trouvant à Swansea en 1859, nous avions témoigné le désir d'obtenir des échantillons des minerais offerts aux fondeurs, avant la vente. Nous croyions simplement qu'aucun fondeur n'hésiterait à nous remettre les restes d'échantillons analysés par leur essayeur particulier, mais, à notre grande surprise, plusieurs fondeurs, bien que depuis longtemps de nos amis, nous les refusèrent nettement, alléguant qu'ils étaient membres du syndicat et qu'ils étaient tenus à un secret rigoureux pour *tout ce qui concernait les essais.* Bien plus, ignorant complètement ces circonstances, nous nous étions hasardé à demander la liste des rendements constatés par les essayeurs du syndicat. Toutefois, malgré ces obstacles inattendus, nous avons réussi à obtenir de M. Petrie et d'autres intéressés, des échantillons de tous les lots de minerais, etc., vendus à Swansea le 15 novembre 1859 et échantillonnés le 6 octobre précédent. Parmi ces échantillons, nous en avons choisi une série pour les analyser au Laboratoire métallurgique. Chaque échantillon avait été desséché et réduit en poudre impalpable; on en essaya plusieurs *portions* avec le plus grand soin possible. Les résultats sont consignés dans le tableau ci-contre. Dans la colonne II les mots en italiques indiquent le nom du navire sur lequel le minerai fut importé. Dans la colonne IV sont notés les rendements des vendeurs publiés dans la *Circulaire* du 15 novembre 1859. Dans la colonne V sont *les rendements des essayeurs du syndicat,* qui sont censés garder un secret impénétrable; ces résultats nous ont été transmis avec l'autorisation de les publier. Nous ne les devons ni à un fondeur, ni à un essayeur, ni à aucun employé. Cependant, puisqu'on peut les connaître, les membres du syndicat se persuaderont

TABLEAU COMPARATIF DES RÉSULTATS D'ESSAIS PAR LA VOIE HUMIDE ET PAR LA VOIE SÈCHE DES CORNOUAILLES.

Nº	MINES	NATURE DU MINERAI, ETC.	VOIE SÈCHE DES CORNOUAILLES.		VOIE HUMIDE.			Excédant de rendem. de la moyenne des essais humides sur le rendement des fondeurs associés.	Différence en moins du rendement des essais des fondeurs associés, calculée sur 100 parties de cuivre
			Rendem. des vendeurs.	Rendem. des fondeurs associés.	Proportion de cuivre déterminée par R. Smith.	Proportion de cuivre déterminée par W. Weston	Moyenne de cuivre par les essais humides		
I.	II.	III.	IV.	V.	VI.	VII.	VIII.	IX.	X.
1	Cuba ....(*Golconda*)	Pyrites de cuivre, de fer, quartz, etc.	11 3/8	11 1/2	11 80	11 90°	11 85	0 35	2 95
2	id. »	— — —	11 1/8	11 1/2	11 80	12 01°	11 90	0 40	3 36
3	id. »	Pyrites de cuivre, quartz, etc......	21 7/8	22	22 34	22 46°	22 40	0 40	1 78
4	id. »	— —	25 1/8	25 1/4	26 10	26 50°	26 30	1 05	3 99
5	Cobre............(*Henrietta*)	— —	12 3/8	13	14 12	14 18	14 15	1 15	8 12
6	id. »	— —	12 7/8	12 3/4	13 47	13 45	13 46	0 71	5 27
7	id. (*Catherine Rosser*)	— —	12 1/4	12 1/4	13 87[1]	14 08	13 97	1 72	12 31
8	Bearhaven.........(*Allihies*)	— —	9 1/2	9 3/8	11 08	10 86[3]	10 97	1 60	14 58
9	id. (*Swansey*)	— —	10 1/2	10 3/4	13 22	13 07	13 14	2 39	18 18
10	Springbok..........(*Texian*)	— —	36 1/4	35 1/2	38 51	38 65°	38 58	3 08	7 93
11	id. »	— —	36 1/2	35 1/2	38 76	38 43	38 59	3 09	8 »»
12	Matte anglaise.......(*Dart*)	Consiste surtout en fer, soufre, cuivre	16 3/8	15 3/4	18 37	18 47	18 42	2 67	14 49
13	Ookip...............(*Texian*)	....	34	34	37 25	37 28	37 27	3 27	8 77
14	id. »	....	31	31 1/4	33 »»	32 71	32 86	1 61	4 90
15	Bampfylde....(*Ann Elisabeth*)	Minerai de cuivre gris avec hématite	15 3/4	16 1/8	17 75	17 45	17 60	1 48	8 52
16	Espagnol... (*Catherine Rosser*)	....	2 1/2	2 7/8	3 40	3 51	3 46	0 59	17 05
17	Matte d'Australie......(*Rail*)	Consiste surtout en sous-sulfure de cuivre avec un peu de sulfure de fer..	64 3/8	62	67 55[2]	67 28	67 41	5 41	8 03
		Moyenne générale...............	21 1/2 / 21.46	21 1/4 / 21.26	23.081	23.076	23.079	1.82	8.72

[1] Moyenne de deux essais par le procédé *a* (1) 13 93 (2) 13 81
[2] — — — (1) 67 60 (2) 67 50

[3] Moyenne de deux essais { (1) par le procédé *b* 10 90. (2) — *c* 10 81.

qu'un secret appartenant à plusieurs personnes n'a que peu de valeur et peut facilement se divulguer. La colonne VI montre les proportions de cuivre déterminées par M. R. Smith, qui a dirigé le laboratoire d'essai pendant ces dix dernières années; tous les résultats ont été obtenus par le procédé *a* décrit plus loin. Dans la colonne VII sont indiquées les proportions de cuivre déterminées par M. W. Weston, élève de l'École des Mines, qui, pendant deux ans, a suivi constamment les analyses du Laboratoire métallurgique. Les rendements marqués d'un astérisque ont été obtenus par le procédé *b*, et les autres par le procédé *c*, qui reste à décrire.

a. Le minerai est attaqué par les acides sulfurique et azotique : la dissolution est étendue d'eau et traitée par un excès d'ammoniaque. On évalue le cuivre de cette liqueur par une dissolution de cyanure de potassium, suivant la méthode de Parkes.

b. On attaque le minerai par les acides sulfurique et azotique : la dissolution est étendue d'eau et filtrée; on ajoute à la liqueur filtrée de l'hyposulfite de soude (Na O, S^2O^2) ; le sous-sulfure de cuivre ainsi précipité est dissous dans l'acide azotique; on traite la dissolution par un excès d'ammoniaque et le cuivre est déterminé dans la liqueur ammoniacale par la méthode de Parkes.

c. Le minerai est décomposé comme ci-dessus et le cuivre est précipité comme dans le procédé *b;* mais le sous-sulfure de cuivre, après dissolution dans l'acide azotique, est précipité par la potasse et pesé à l'état d'oxyde.

On remarquera par les chiffres au bas de la colonne X que les fondeurs reçoivent en moyenne 100 tonnes de cuivre, alors que, d'après la méthode d'essai des Cornouailles, ils sembleraient n'en recevoir que 91,28; mais il faut se rappelerqu'il y a un déchet considérable et inévitable de métal dans la fonte. L'*excédant* sur lequel les fondeurs ont été habitués à compter dans leur traitement, d'environ 9 p. 0/0, dépasse les résultats indiqués par la méthode des Cornouailles; mais une partie de cet excédant provient du quintal de minerai qu'ils obtiennent additionnellement par tonne.

D'après le tableau, *l'excédant* est de 8,72 pour 100; mais il faut remarquer que cette différence a été calculée, en supposant qu'on avait vendu, ce jour-là, une égale quantité de chaque minerai, ce qui est loin d'être vrai. L'excédant moyen de métal admis par les fondeurs doit être bien supérieur à 8,72 pour 100; car outre les 9 pour 100 rendus par les fours, il y a une grande quantité de cuivre entraîné par les scories. Cet excédant a été parfois sensiblement inférieur à 9 pour 100, par suite d'une plus grande importation de *mattes riches*, etc., sur lesquelles on perd moins de cuivre, par la méthode d'essai de Cornouailles, qu'avec les minerais ou les produits plus pauvres. Il est cependant assez singulier que l'écart entre les résultats de la méthode des Cornouailles et ceux de la voie humide, sur des mattes contenant plus de 60 pour 100 de cuivre commun (Voir le numéro 17 du tableau, pag. 159), atteigne jusqu'à 5,41.

TABLEAU ***des Résultats d'essais par la voie humide et par la voie sèche des Cornouailles, sur une série de minerais exploités avec le schiste cuivreux (Kupferschiefer) de Mansfeld, en Prusse.***

Rendement pour 100, méthode des Cornouailles.	Rendement pour 100, essai humide.	Excès de rendement de la voie humide sur la voie sèche des Cornouailles.	Différence en moins sur 100 parties de cuivre par la méthode des Cornouailles.
15 $\frac{7}{8}$	20.19	4.31	21.35
7 $\frac{1}{2}$	9.88	2.38	14.09
2 $\frac{1}{2}$	4.97	2.47	49.29
3	5.68	2.68	47.18
1	2.53	1.53	39.52
3 $\frac{1}{8}$	6.44	3.31	51.39
8	10.10	2.10	20.79
$\frac{1}{2}$	1.48	0.98	66.21

Les essais au creuset ont été faits par un des meilleurs essayeurs et chaque échantillon a été soumis, dans le Laboratoire métallurgique, à deux essais par la voie humide, l'un avec la dissolu-

tion de cyanure de potassium par M. R. Smith, et l'autre avec l'hyposulfite de soude par M. C. Tookey. Les rendements indiqués dans ce tableau représentent les moyennes des deux essais. On a pris pour la voie humide des morceaux du même échantillon, traité par la méthode des Cornouailles.

Le tableau suivant est dû à M. Edouard Riley, chargé pendant quelque temps de l'analyse des minerais de fer de la Grande Bretagne.

Nos	Nature du minerai.	Rendement pour 100, par la méthode des Cornouailles.	Rendement pour 100, par la solution titrée.	Rendement pour 100 par analyse.	Plomb dans 100 parties de minerai.	Excès de la moyenne des rendements par la voie *humide* et par l'*analyse* sur le rendement de la méthode des Cornouailles.	Différence en moins sur 100 parties de cuivre par la méthode des Cornouailles.
1	Minerai de cuivre jaune..........	22 3/8	25.04	24.92	1.77	2.60	10.41
2	Id.	8 1/2	10.69	10.29	8.69	1.99	18.97
3	Cuivre...........	2 1/8	3.52	3.44	0.18	1.11	31.81
4	Id.	2 1/8	4.86	4.92	4.30	2.76	56.23

M. Penrose de Redruth a opéré par la méthode des Cornouailles, et M. Riley s'est servi des autres procédés. Tous les deux employèrent des parties des mêmes échantillons pulvérisés. Dans les essais par la *voie humide*, le minerai fut grillé et dissous dans l'acide chlorhydrique ; on fit bouillir la dissolution avec du sulfite de soude pour réduire le sesquichlorure de fer en protochlorure ; le cuivre fut précipité par l'hydrogène sulfuré, le sulfure de cuivre dissous dans l'acide azotique et le cuivre évalué, d'après la méthode de Brown, par une dissolution d'hyposulfite de soude et d'iodure de potassium. Le rendement analytique fut obtenu suivant le procédé ordinaire, en précipitant par la potasse le cuivre à l'état d'oxyde. Un essayeur des Cornouailles traita un autre échantillon du n° 4 et trouva, dit-on, 3/8 pour 100.

Bien que ces preuves suffisent pour démontrer que la méthode d'essai des Cornouailles est inférieure, sous le rapport de l'exactitude, aux méthodes de la voie humide, nous donnerons cependant encore les résultats suivants, constatés dans une grande fabrique d'acide sulfurique et de soude, par un chimiste, ancien élève du Laboratoire métallurgique.

NATURE des PRODUITS ESSAYÉS.	Rendement pour 100 de cuivre par la méthode des Cornouailles. M. Christoe.	Rendement pour 100 de cuivre par la méthode des Cornouailles, à Swansea.	Rendement pour 100 de cuivre, par la solution de cyanure de potassium, par le chimiste de l'usine.	Excédant de rendement par la voie humide, sur la méthode des Cornouailles.	Différence en moins sur 100 parties de cuivre, par la méthode des Cornouailles.
Matte............	10 $\frac{7}{8}$	..	12.57	1.70	13.52
Id.	10 $\frac{1}{8}$	..	11.54	1.42	12.30
Cuivre...........	2 $\frac{7}{8}$	..	3.14	0.27	8.59
Id. ...	$\frac{7}{8}$	..	1.66	0.79	47.59
Id. ...	3 $\frac{1}{8}$	3$\frac{7}{8}$	4.75	1.25	26.31
Id. ...	3 $\frac{1}{4}$	3$\frac{5}{8}$	4.59	1.15	25.05

En appelant l'attention sur l'inexactitude de la méthode des Cornouailles, il est loin de notre pensée de faire supposer que les fondeurs en profitent pour refuser un prix rémunérateur. On peut au contraire affirmer, du moins aujourd'hui, que généralement les minerais sont vendus à leur véritable valeur. En réclamant la substitution d'une méthode plus correcte, nous en proposons simplement une plus avantageuse pour tout le monde. Un manipulateur d'une habileté ordinaire peut, par les procédés de la voie humide, déterminer avec rapidité et certitude la teneur d'un minerai, et pour beaucoup de variétés, avec un tel degré d'exactitude, qu'il est impossible, avec la méthode des Cornouailles, même à l'opérateur le plus expérimenté, d'y parvenir. Dans un laboratoire convenablement organisé pour les essais par la voie humide, on pour-

rait faire beaucoup de travail en peu de temps, et avec moins de peine que par la voie sèche. Quant à cet argument élevé en faveur de la méthode des Cornouailles, qu'elle représente approximativement le traitement effectif au fourneau, ou bien que les caractères du minerai fin *(prill)* permettent au fondeur de mieux prévoir la qualité du cuivre final, il est tout à fait erroné. D'abord, il serait tout aussi facile de calculer l'excédant, en tant qu'on puisse le regarder comme une quantité à peu près constante, en doublant le chiffre exact trouvé par la voie humide; et, en second lieu, les flux employés dans le creuset ont des résultats qui n'offrent aucune analogie avec les opérations des fourneaux. D'ailleurs, il est de l'intérêt du fondeur de connaître, aussi exactement que possible, la quantité de cuivre contenue dans ses minerais, afin de mieux apprécier leur perte réelle à la fonte et de rechercher tous les moyens de la réduire le plus possible.

FONTE DU CUIVRE

MÉTHODE GALLOISE

La méthode galloise comprend pour le moins six opérations distinctes, et quelquefois davantage. On emploie exclusivement des fours à réverbère de deux espèces, savoir : les *fours de grillage* et les *fours de fusion*. Ils sont alimentés avec un mélange de houille dure et flambante qu'on brûle sur une couche de mâchefer. Ce procédé varie quelque peu, suivant les établissements, mais sans grandes modifications.

Nous décrirons d'abord la méthode qui peut être pratiquée avec le plus petit nombre d'opérations, et telle que nous l'avons vue expérimentée en 1848 aux usines d'Hafod. Il nous est particulièrement agréable de reconnaître ici l'obligeance avec laquelle M. Vivian nous a laissé visiter librement ses usines, et celle de M. W. Morgan, le directeur, pour les indications précieuses qu'il nous a fournies.

Fours de grillage. — Nous devons à une usine des environs de Swansea les dessins qui ont servi aux figures ci-jointes. Quelques détails sans importance ont été négligés, et dans les coupes verticales, les parties placées au delà des lignes de coupe sont supprimées.

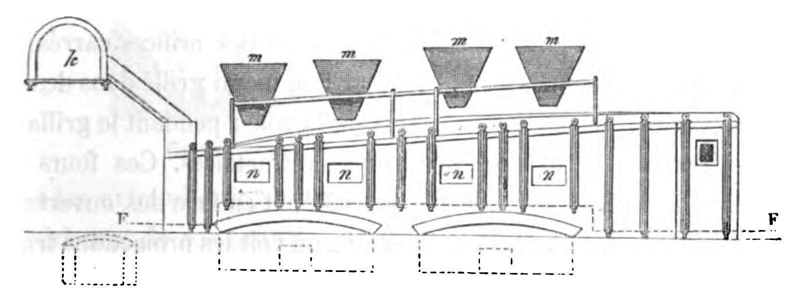


Fig. 3. Four de grillage. Élévation latérale.

Mais tous les détails que les constructeurs regardent habituellement, comme indispensables sont représentés. L'intérieur du fourneau, qui est exposé à la plus haute température, est construit en briques réfractaires, tandis que l'extérieur et les parties en dessous du foyer sont en briques communes. Le foyer est placé au chevet du four; au-dessus du cendrier *a*, figure 4, se trouvent trois barreaux de fer transversaux dont on voit les sections; les deux bar-

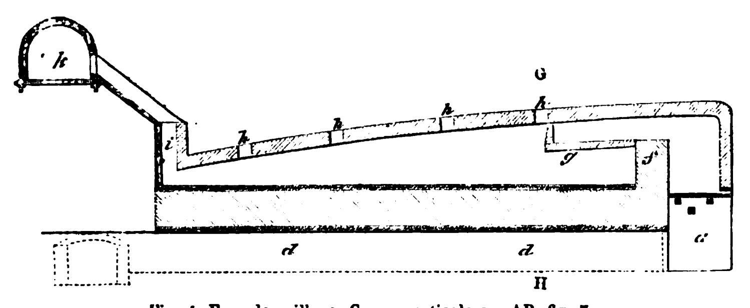


Fig. 4. Four de grillage. Coupe verticale sur AB, fig. 7.

reaux les plus élevés supportent la grille, et le plus bas sert à soutenir le ringard employé pour piquer la grille; *f*, pont de chauffe; *g*, arche qui s'étend d'une paroi à l'autre du fourneau, pour éviter que la couche de minerai la plus proche du foyer ne soit exposée

à une trop haute température. Dans la voûte sont pratiquées quatre ouvertures rectangulaires, *h*, *h*, etc., à travers lesquelles on fait tomber dans le four, le minerai contenu dans des trémies ou huches, *m*, *m*, etc., supportées par un bâti en fer ; chaque ouverture se ferme avec une large brique réfractaire. Chaque trémie se compose de quatre plaques de fonte, reliées entre elles par des armatures. La sole est plate ; à chaque côté sont des orifices carrés *l*,*l*, etc., à travers lesquels on fait tomber le minerai grillé dans des espaces voûtés, ménagés en dessous de la sole ; pendant le grillage, ces orifices sont fermés par des briques réfractaires. Ces fours ont quatre portes *n*, *n*, etc., de chaque côté, et en face des ouvertures respectives *l*, *l*, etc. Dans la figure 6, on voit les projections trian-

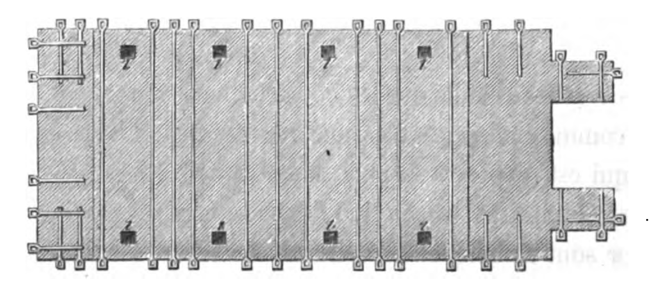


Fig. 5. Four de grillage. Coupe horizontale montrant le plan de la sole.

gulaires des parois en briques, dont le but est de prévenir l'accumulation du minerai entre les portes latérales, et que le rable ne pourrait atteindre du côté opposé, qu'avec beaucoup de difficultés. A l'extrémité opposée du foyer s'ouvre un rampant *i*, communiquant avec un large carnau *k*, supporté par des plaques de fonte, et aboutissant à une haute cheminée ; plusieurs fours sont attelés au carnau *k*. Au dessous de la sole, sont ménagées quatre chambres voûtées en briques *b*, *b*, etc., communiquant en haut par les ouvreaux *l*, *l*, comme le montre la figure 8, et en dessous, avec les carnaux horizontaux *d*, *d*, etc., au moyen d'ouvreaux *c*, *c*, etc ; ces carnaux sont reliés à un canal plus large *e*,*e*, conduisant à la cheminée. Au moyen de ces dispositions, les vapeurs sulfureuses qui continuent de s'échapper des minerais, tombés dans les réservoirs *b*, *b*, etc.,

passent dans le carnau *e*, *e*, et n'incommodent pas les ouvriers. La figure 6, indique la manière de fixer les ancres en fer, où sont adap-

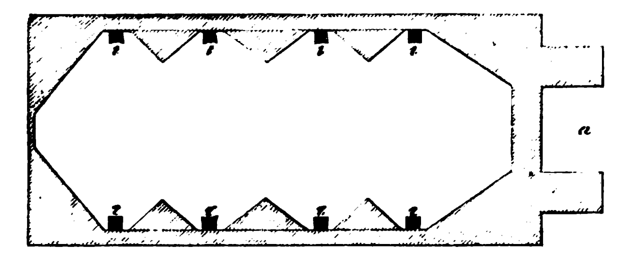
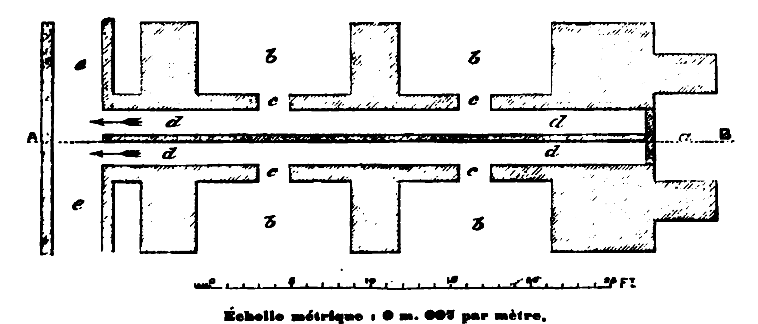


Fig. 6. Four de grillage. Coupe horizontale sur EF, fig. 3.

tées les extrémités inférieures des tirants en fonte; les extrémités supérieures de ces tirants sont reliées par des tiges en fer forgé,



Échelle métrique : 0 m. 005 par mètre.

Fig. 7. Four de grillage. Plan des fondations.

passant au-dessus de la voûte du four, de droite à gauche, et d'un bout à l'autre. Quelques-unes des ancres traversent entièrement

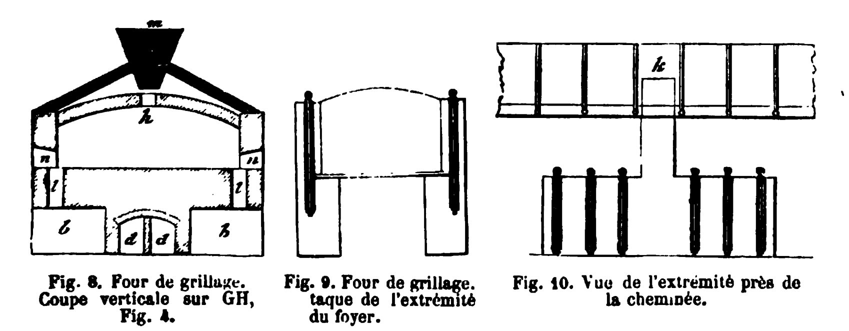


Fig. 8. Four de grillage. Coupe verticale sur GH, Fig. 4.

Fig. 9. Four de grillage. taque de l'extrémité du foyer.

Fig. 10. Vue de l'extrémité près de la cheminée.

le four, et d'autres, plus courtes, recourbées aux extrémités, sont seulement encastrées dans la maçonnerie en briques. Chaque

embrasure *n*, *n*, est garnie d'un châssis en fonte que ferme une porte en tôle, fixée au sommet par des charnières; les portes s'ouvrent par conséquent à l'extérieur et de bas en haut.

On emploie dans ce four des grilles en machefer : il est, du reste, de dimensions beaucoup plus grandes que dans les fours décrits plus loin ; on y charge sept tonnes de minerai environ à la fois.

Les figures 11 à 16, représentent un four de grillage de dimensions ordinaires, et, à notre avis, de la meilleure construction. Elles

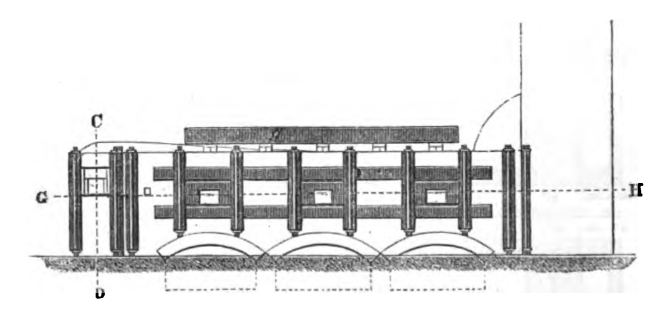


Fig. 11. Four de grillage n° 2. Vue latérale.

sont dues à l'obligeance de M. John Keates. La description du four de grillage précédent s'applique en grande partie à celui-ci, de

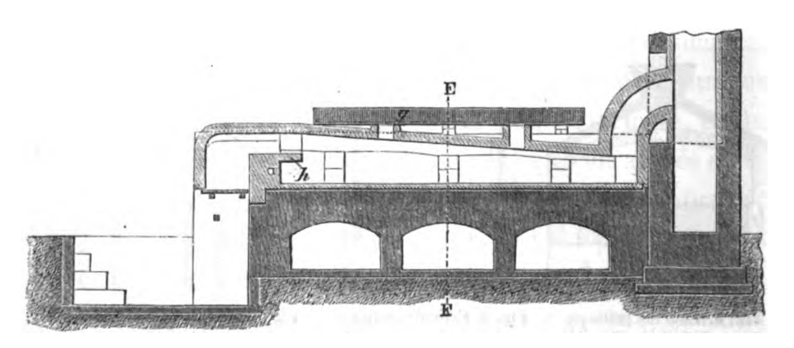


Fig. 12. Four de grillage n° 2. Coupe verticale sur AB, fig. 10.

sorte qu'il suffira de quelques courts détails, pour en faire com-

prendre la disposition. Un canal *o*, *o*, ouvert à chaque extrémité, traverse le pont de chauffe; trois petites ouvertures *i*, sont prati-

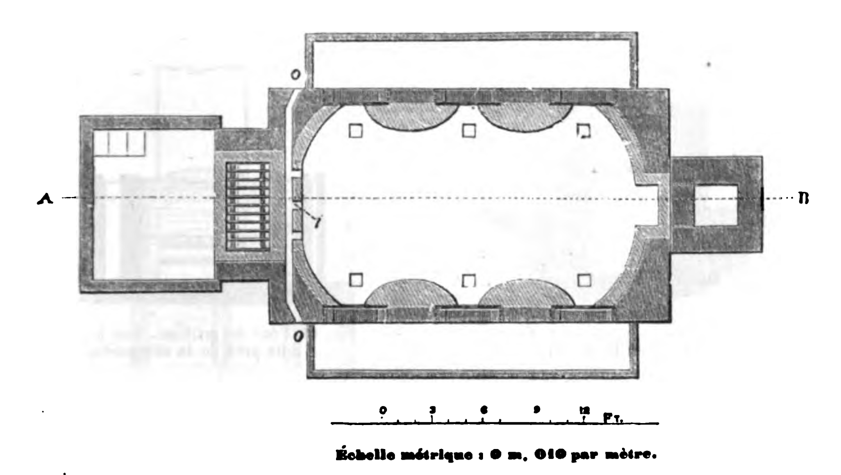


Fig. 13. Four de grillage nº 2. Coupe horizontale sur GH, fig. 11.

quées dans ce canal, à travers lesquelles l'air extérieur peut aisément s'introduire dans le four.

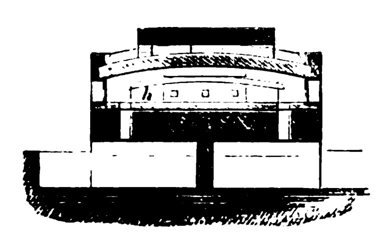


Fig. 14. Four de grillage nº 2. Coupe verticale sur EF, fig. 12.

Au-dessus de ces ouvertures existe une voûte *h*, dont le but a été indiqué dans la description du grand four. Avec cette disposition que M. W. Evetts Shelfield (1) fit breveter en 1812, non-seulement le pont de chauffe est refroidi, mais encore l'air a un accès facile pendant le grillage. Les parois de la maçonnerie, situées entre les portes, au lieu d'être triangulaires, sont arrondies.

La voûte est percée de deux ouvertures qui communiquent avec une large trémie *g*. La partie légèrement ombrée de la maçonnerie intérieure représente des briques réfractaires. La manière d'armer

(1) Brevet 3612 A. D. 1812. Publié en 1856.

le four est suffisamment expliquée par les fig. 3 et 6 ; on y charge environ trois tonnes de minerai à la fois.

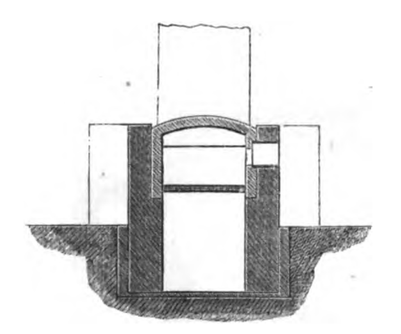


Fig. 15. Four de grillage n° 2. Coupe verticale sur CD, fig. 11.

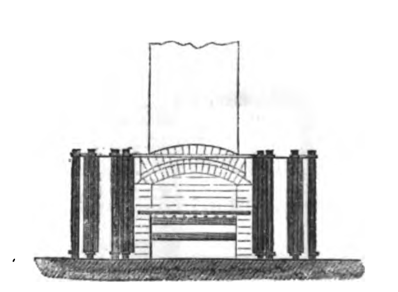


Fig. 16. Four de grillage. Vue à l'extrémité près de la cheminée.

Fourneau de fusion. — Les dessins de ce four proviennent de la même source que ceux du grand four de grillage ; *a*, *a*, parois latérales du foyer ; *b*, *b*, murs verticaux réunis au sommet par la voûte *o ;* une chambre voûtée, *n*, est ainsi formée, qui s'étend du cendrier *m*, à l'extrémité opposée du fourneau, où elle est fermée par un mur vertical. Sur le sommet de la voûte, figure 19, se trouve une plate-forme en briques réfractaires, *g*, *g*, sur laquelle est bâtie la sole du four, qui a la forme représentée par l'espace blanc *g*, *g ;* elle est entourée de murs verticaux qui s'élèvent jusqu'à la naissance de la voûte *p*, formant le sommet du fourneau qui s'étend du foyer à la cheminée ; la chambre plus ou moins ovale ainsi formée est remplie, sur une hauteur considérable, de sable (fig. 18) dont on a donné précédemment des analyses (Tome I, page 374) ; on creuse dans le lit de sable une cavité peu profonde qui incline graduellement de tous les côtés vers le bas du chio *h*, à travers lequel s'écoule le métal.

On remarquera que le foyer *d*, est relativement plus grand que celui du four de grillage. Dans le pont de chauffe est pratiqué un étroit carnau rectangulaire, communiquant en dessous avec le cendrier *m ;* sur la droite, ce carnau est garni d'une taque de fonte *f*, appelée plaque du foyer, nécessaire pour supporter le mur *e*. On

introduit le charbon dans le foyer par le tisard w, qui n'a pas de porte, mais qui se ferme plus ou moins parfaitement avec le char-

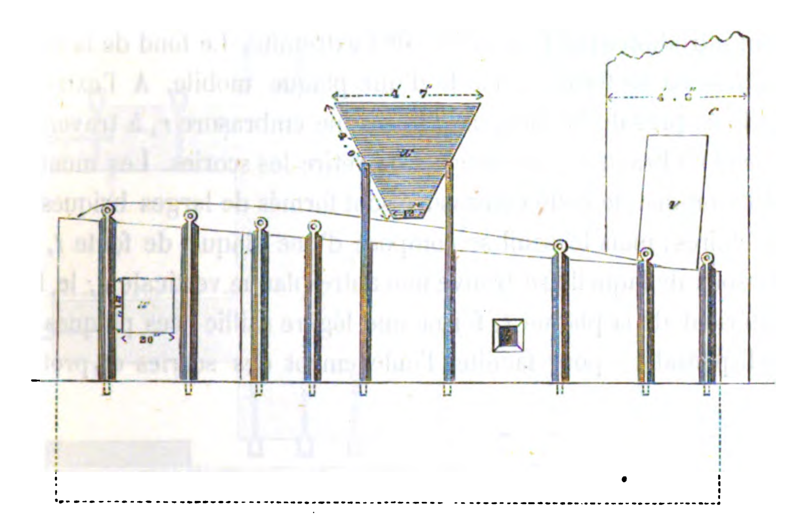


Fig. 17. Fourneau de fusion. Élévation latérale.

bon. Une ouverture t est, ainsi qu'il est d'usage dans les fours à réverbère, ménagée au-dessus des grilles. Le mur de face du foyer repose, comme l'indique la figure 18, sur un sommier en fonte au-

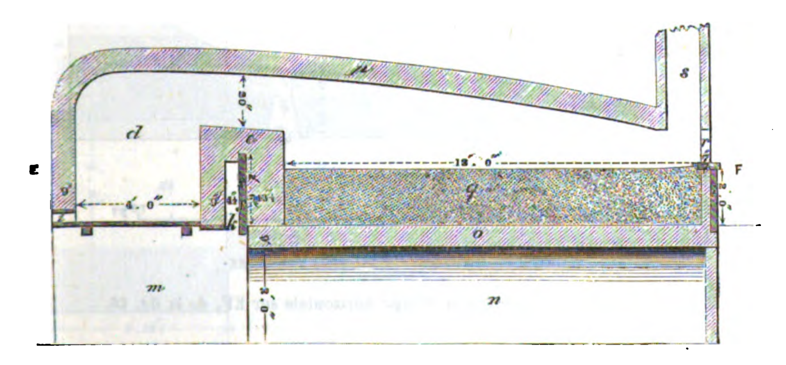
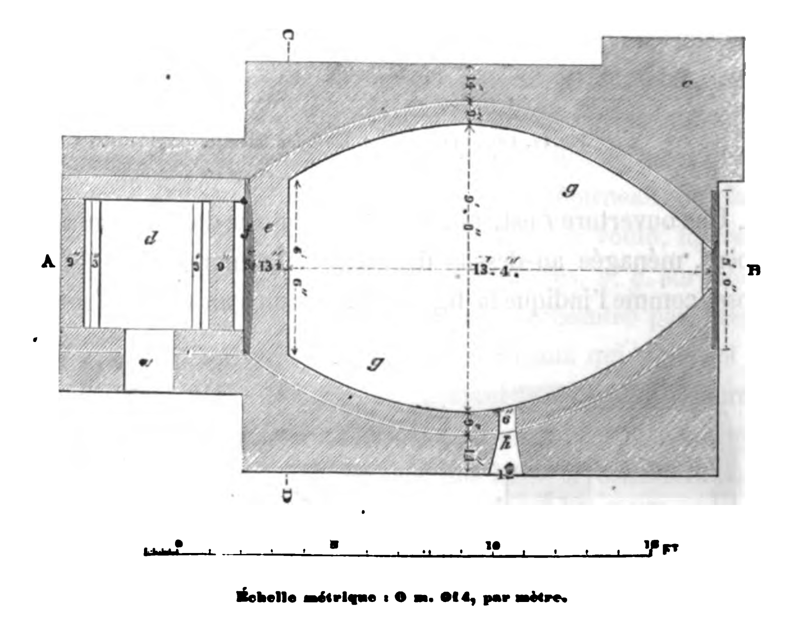


Fig. 18. Four neau de fusion. Coupe verticale sur AB.

dessus de l; le mur du fond repose sur un sommier semblable k. Dans la voûte est pratiquée une ouverture carrée, et immédiatement

au-dessus se trouve la trémie de fer x. On charge le minerai par cette ouverture : on peut en apprécier les dimensions et la position par les figures 17 et 23 ; mais les scories qui entrent dans la charge sont introduites par l'ouverture de l'extrémité. Le fond de la trémie s'ouvre ou se ferme à l'aide d'une plaque mobile. A l'extrémité du four, près de la cheminée, existe une embrasure *r*, à travers laquelle on brasse les matières et on retire les scories. Les montants et le sommet de cette embrasure sont formés de larges briques réfractaires; mais le seuil se compose d'une plaque de fonte *t*, au-dessous de laquelle se trouve une autre plaque verticale *i*; le bord extérieur de la plaque *t*, forme une légère saillie ; ces plaques sont indispensables pour faciliter l'enlèvement des scories et protéger



Échelle métrique : 0 m. 014, par mètre.

Fig. 19. Fourneau de fusion. Coupe horizontale sur EF, de la fig. 18.

les briques. On ferme cette embrasure avec une large brique réfractaire, percée d'un petit trou qui permet au chauffeur de voir l'intérieur du four et d'en apprécier la température. Un orifice semblable existe dans le rampant conduisant à la cheminée ; immé-

diatement au-dessus de l'embrasure *r*, se voit un carnau *v*, communiquant du four à la cheminée *c*. Chaque four peut avoir une

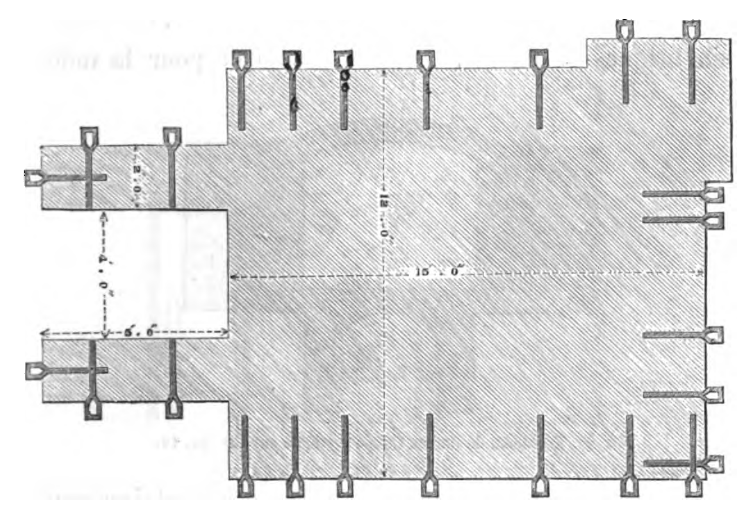


Fig. 20. Fourneau de fusion. Coupe horizontale montrant le mode d'armature.

cheminée indépendante, ou bien plusieurs fours peuvent s'atteler à une seule cheminée. Les dimensions intérieures du carnau *v*, sont importantes. Elles doivent varier suivant les circonstances, en rai-

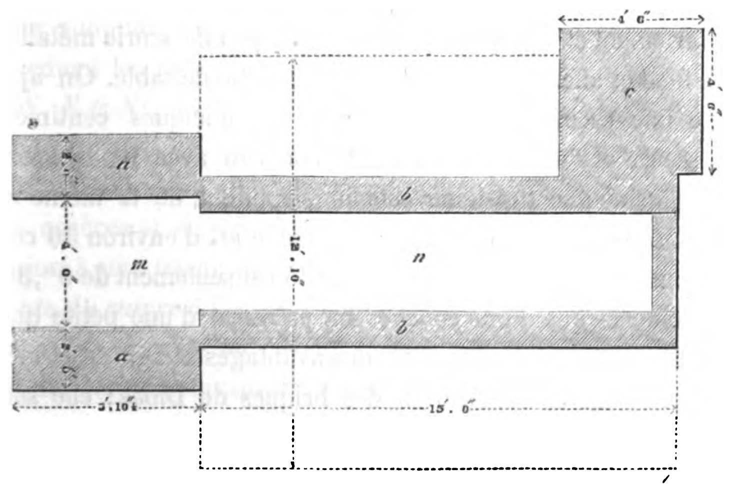


Fig 21. Fourneau de fusion. Plan des fondations.

son de la hauteur de la cheminée, et surtout de la qualité du com-

bustible. Les parois intérieures et le corps du foyer, la voûte et l'intérieur de la cheminée sont construits entièrement en briques réfractaires; tandis que les parois extérieures de la construction sont en briques ordinaires. On peut employer pour la voûte des

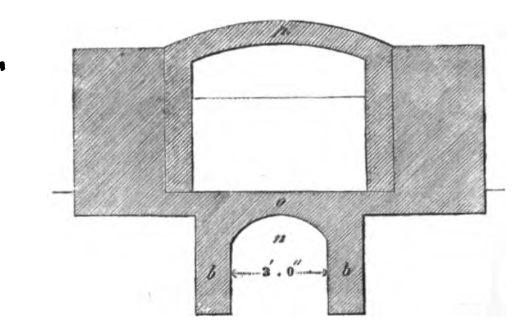


Fig. 22. Fourneau de fusion. Coupe verticale sur CD, fig. 19.

briques de Dinas. Les parties en briques réfractaires sont indiquées, dans la figure 19, par des hachures plus légères. La cheminée est consolidée par des barres de fer verticales réunies par des ancres horizontales qui traversent la maçonnerie. La sole de sable est préparée de la manière suivante : on entasse d'abord du sable jusqu'à 0^{m},30 d'épaisseur et on le bat bien ; on le chauffe alors fortement et on répand par-dessus un peu de scorie métallique qui se fond et affermit plus ou moins la couche de sable. On ajoute ensuite une seconde couche de sable de quelques centimètres d'épaisseur, et l'on fait chauffer de nouveau avec de la scorie; souvent même une troisième couche s'applique de la même manière. L'épaisseur totale de la sole de sable est d'environ 50 centimètres ; mais, dans quelques usines, elle est seulement de 0^{m},30 et ne se compose que d'une couche. La présence d'une petite quantité de chaux dans le sable, offre des avantages et agit de la même façon que dans la fabrication des briques de Dinas; elle soude entr'eux les grains de sable en formant du silicate de chaux, qui consolide le fond et le rend moins perméable. Dans les fours destinés à l'affinage du métal, le fond de sable se compose toujours de deux couches : la couche inférieure de 0^{m},22 à 0^{m},23 d'épaisseur,

et l'autre de $0^m,07$ à $0^m,10$. La couche supérieure se répare de temps en temps, l'autre restant presque toujours intacte.

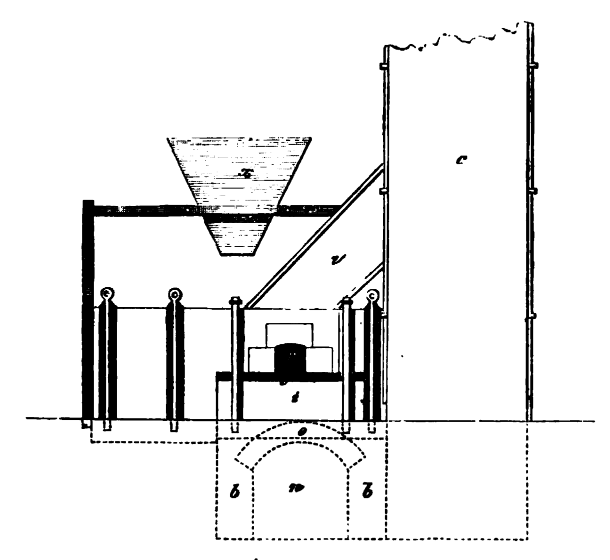


Fig. 23. Fourneau de fusion. Élévation à l'extrémité près de la cheminée.

FONTE DU CUIVRE EN SIX OPÉRATIONS

Pour simplifier et faciliter les renvois, nous distinguerons respectivement les six opérations du procédé, par les numéros I, II, III, IV, V et VI. Ce n'est que lorsqu'il y a une quantité considérable de carbonates à traiter, que le nombre des opérations peut être réduit à six. On mélange d'ordinaire des minerais de différentes espèces et de différentes localités, de façon à amener le lit de fusion à une teneur moyenne de 8 à 10 pour 100 de cuivre.

Fonte du cuivre à l'usine d'Hafod, en 1848. — *Application de la première description.* — Le lit de fusion des minerais se composait des variétés suivantes : *minerai jaune* de la mine de Fowey-Consols, Cornouailles ; *pyrites de cuivre* et *de fer,* de Weal-Friendship, Devonshire ; *minerai cobre* de Cuba, pyrites de cuivre tenant environ 28 1/4 pour 100 de cuivre ; *minerai cobre* de Cuba, pyrites de cuivre, d'une teneur de 12 pour 100 de cuivre environ ;

résidus cuivreux, d'oxyde de fer provenant du grillage des pyrites de fer d'Irlande, mélangées de cuivre, traitées dans les fabriques d'acide sulfurique, et connues sous le nom de *minerai irlandais;* de *cuivre vitreux*, associé à des pyrites de fer et à de l'hématite de la mine de Levant (Cornouailles); de *résidus riches* en oxyde de fer, obtenus par le grillage des minerais d'étain cuivreux des Cornouailles, et classés sous le nom de *résidus de grillage;* enfin de l'*oxyde rouge* de cuivre, avec des *carbonates gris* et *bleus* de Burra-Burra, en Australie.

I. La première opération, appelée *calcination*, constitue essentiellement un *grillage;* on la distingue ainsi d'une opération postérieure à laquelle le nom de *rôtissage* est plus spécialement réservé. On introduit dans le four de grillage, par les trémies placées sur chacune des deux ouvertures de la voûte, une charge de 3 ou 3 tonnes 1/2 de minerai. Le minerai s'étale également sur la sole avec des outils manœuvrés par les portes latérales; l'intérieur du fourneau se refroidit nécessairement beaucoup par l'admission du minerai. On élève peu à peu la température et on brasse de temps en temps le minerai, avec de longs rables en fer, pour que chaque partie soit exposée, successivement, à l'action des produits gazeux de la combustion et à l'air qui, dans les fourneaux construits sur le modèle de Sheffield, entre par les portes de travail et par le pont de chauffe. Le grillage dure de 12 à 24 heures, suivant la nature des minerais. Il faut qu'à aucune période de l'opération la chaleur ne soit assez élevée pour scorifier le minerai, car l'action de l'air sur la masse frittée serait nécessairement très-imparfaite. A mesure de l'avancement du grillage, la tendance du minerai à s'agglutiner diminue. Lorsque le grillage est terminé, le minerai est poussé vers les ouvreaux placés sur les côtés de la sole et précipité dans les réservoirs inférieurs où l'on verse de l'eau par dessus. La couleur dominante du minerai refroidi est d'un noir brunâtre.

II. Le minerai grillé dans l'opération précédente est fondu avec des *scories de matte grillée* (*metal slag*), obtenues plus tard par

l'opération n° IV dans le fourneau de fusion appelé *four à fondre le minerai* (*ore furnace*). Le produit se compose d'une matte, appelé *métal brut* (*coarse metal*) ou *matte bronze*, contenant à peu près 35 pour 100 de cuivre, et de scories pauvres qu'on rejette. Après avoir bouché le trou de coulée sur le côté, avec un mélange d'argile et de sable, on fait tomber le minerai dans le fourneau par la trémie où il est amené dans des bâches contenant chacune 50 kil. On l'étale rapidement sur la sole, en couche uniforme, avec un râble, et on y projette de la scorie par l'ouverture située près de la cheminée; on ferme les portes de travail et le feu est activé. Quand la charge est fondue, ce qui demande à peu près 5 heures, on brasse bien la masse fondue, composée de matte et de scories, puis on écume les scories que l'on extrait par l'embrasure du fond. Le fourneau est de nouveau chargé avec du minerai et des scories, et l'opération se répète comme précédemment. Quand la sole du four est recouverte par la matte bronze ou *coarse metal* en fusion, on débouche le trou de coulée par côté, et la matte se granule en coulant en petit filet dans le bassin rempli d'eau qui est à proximité du fourneau. Ce bassin ou puisard est revêtu de briques; il a habituellement 0^{m} 40 carrés, et 2^{m} 40 de profondeur; à l'intérieur se trouve une caisse plate en fonte dont le fond est percé de nombreux petits trous; elle se manœuvre au moyen d'une grue, ou simplement d'une poulie attachée à une chèvre ordinaire; on peut alors faire égoutter et retirer commodément la matte divisée en petites grenailles. Il arrive parfois par ce mode de granulation des explosions violentes et répétées; il faut sans doute les attribuer à l'action de l'eau à l'état sphéroïdal. Ce phénomène se manifeste quand le métal coule trop rapidement dans l'eau. Il est très-important que les scories aient un degré convenable de consistance. Si elles sont trop fluides, il y a un grand déchet de cuivre; parce que la séparation de la matte et des scories n'est pas aussi apparente pour l'ouvrier, que lorsque les scories sont plus épaisses, et il devient plus difficile de les écumer sans retirer en même temps un peu de matte. Il se forme à la surface de l'eau, dans le réser-

voir à granuler, une écume jaune, assez semblable à du soufre et qui contient probablement de l'arsenic.

Les scories sont recueillies dans des chenées creusées dans le sable, appelées moules de sable; longues, étroites, plus ou moins rectangulaires et parallèles, elles sont placées en face et en dessous de la porte de travail du four et reliées entr'elles par des rigoles pratiquées dans le milieu et à la partie supérieure des digues de sable qui les séparent l'une de l'autre. Une chenée remplie, les scories débordent dans les suivantes et les remplissent successivement. La matte accidentellement retirée du four, se réunit surtout au fond de la première chenée. Quand les scories sont froides, on les brise en morceaux et on les examine avant de les rejeter; celles où l'on trouve une quantité sensible de matte sont mises de côté pour être repassées dans une autre opération. On peut facilement distinguer dans un morceau de scorie froid, fraîchement cassé, des petites parcelles de matte à leur éclat et à la différence de couleur. En examinant beaucoup de scories aux usines de Swansea et ailleurs, on y découvre toujours des parcelles de matte.

III. Le *coarse metal* ou *matte bronze granulée* du n° II est rôtie dans un four de grillage à air libre. On brasse et on retourne fréquemment la matière. L'opération se termine généralement en 24 heures, et, vers la fin, on élève graduellement la température.

IV. Le *coarse metal* ou *matte bronze granulée et grillée*, du n° III est fondue, avec l'addition de matières riches en oxyde de cuivre, notamment des *scories de rôtissage* et *d'affinage*, provenant respectivement des deux opérations n^os^ V et VI, et *des carbonates de cuivre*, ou des minerais contenant de *l'oxyde de cuivre*. Le produit se compose alors d'une matte appelée *metal brut*, qui contient environ 75 pour 100 de cuivre, et de *scorie-metal (metal slag)* fondu dans le n° II. La matte doit être à l'état de *matte blanche* (*white metal*.) On écume la scorie et on la retire du fourneau par l'ouverture de l'extrémité, au-dessous de laquelle des moules de sable sont préparés pour la recevoir. La matte blanche

se coule dans des chenées de sable, pareilles à celles décrites plus haut, sur les côtés du four, immédiatement en face et au-dessous du trou de coulée. Quand la matte est devenue plus ou moins pâteuse en se refroidissant, il se forme à sa surface de petits cratères, causés par l'échappement des gaz.

V. Cette opération est appelée *rôtissage.* Les saumons de matte blanche du n° IV sont introduits dans un four semblable au four de fusion (II), à cette exception que l'air entre par le pont de chauffe (modèle de Sheffield), ou à chacune de ses extrémités par un orifice pratiqué dans la paroi du fourneau. Le produit se compose de *scorie grillée* et de cuivre brut (*blister copper*) qui contient environ 95 pour 100 de cuivre. La température est réglée de façon à ce que les saumons soient complétement liquéfiés goutte à goutte en 6 ou 8 heures, et pendant ce temps, on laisse l'air pénétrer librement par les ouvertures des parois du fourneau. La surface présente un aspect d'ébullition et fait entendre un grésillement particulier. La scorie qui se forme sur la matte en fusion est écumée deux fois pendant l'opération; la première fois, immédiatement après la liquation, et la seconde avant la coulée. Cette opération continuée un certain temps, la température du fourneau est suffisamment abaissée pour permettre à la matte de se solidifier. Quand celle-ci devient pâteuse pendant la solidification, sa surface se soulève en petits cratères — ou en termes techniques, *elle lève;* — le bouillonnement est dû à l'échappement continuel des gaz, comme dans le n° IV. La matte est fondue de nouveau et coulée dans des moules de sable. Avant la fin de cette opération, on ferme les ouvertures latérales; ce qu'un ouvrier habile sait saisir exactement. Le cuivre demi-affiné ou *blister copper* (*cuivre à ampoules*) est coulé dans des moules de sable.

VI. Cette dernière opération s'appelle *raffinage.* Le produit se compose de *cuivre marchand* et de *scories d'affinage.* Le four d'affinage est construit comme les fours de fusion, sauf les modifications suivantes : le laboratoire occupe une plus vaste capacité intérieure, la sole incline graduellement de tous les côtés vers la

partie la plus basse du four située près de la porte de l'extrémité; il se trouve une large porte sur le côté, mais il n'existe ni ouverture dans la voûte, ni trou latéral de coulée. On charge dans le four, par la porte de côté, de 6 à 8 tonnes de saumons de cuivre brut *(blister copper)*, et on le soumet pendant environ 15 heures, à l'influence oxydante de l'air qui pénètre dans le four. On écume la scorie par l'ouverture inférieure. Le cuivre doit être alors à l'état de *cuivre sec*, c'est-à-dire, comme on l'a expliqué précédemment, saturé de sous-oxyde ou d'oxydule. L'affineur prend une petite quantité de cuivre dans une cuillère en fer, et juge, selon l'aspect de la cassure, si l'oxydation a été suffisamment prolongée. Quand il croit le moment convenable, il procède à l'écumage du bain, et pour donner au métal la malléabilité qu'il n'a pas, il jette dessus de l'anthracite ou de la houille flambante, aussi pure que possible; on employait autrefois le charbon de bois. Au bout de quelques instants, on plonge dans la matte en fusion l'extrémité d'une grosse perche de bouleau ou de chêne — le bois vert est préférable, — et on l'y maintient en fixant un étai qui sort de l'autre extrémité du fourneau. Cette partie de l'opération s'appelle *poling*, travail de la perche. Le bois en contact avec le cuivre est rapidement décomposé; beaucoup de gaz et de vapeur se dégagent, ce qui fait jaillir le métal de façon que chaque partie est exposée à l'action réductrice du charbon répandu à la surface du bain. L'affineur fait de temps en temps des prises d'essais et examine la cassure et la malléabilité du cuivre. Dès qu'il a reconnu les caractères du métal *malléable* (*tough pitch*), il retire la perche et repousse la houille loin de l'ouverture placée au bas du four; le métal est alors enlevé avec la cuiller, aussi promptement que possible, et coulé dans des moules de sable appropriés. Si le métal devient plus ou moins *sec*, c'est-à-dire perd de sa malléabilité, pendant qu'on le retire, on remet de nouveau la perche dans le bain durant quelques minutes; si le bouillonnement a trop duré et que le cuivre devienne plus ou moins grenu, on découvre le bain qui reste exposé un instant à l'oxydation. Le cuivre est puisé avec des cuillères en fer à

longs manches, garnies d'argile, pouvant contenir environ 13 à 14 kil. de métal. Le brassage avec la perche dure environ une heure et demie, en comptant le temps que la houille reste sur la surface du métal. La coulée exige à peu près la même durée ; mais le temps pris par la manœuvre de la perche dépend jusqu'à un certain point de l'état du fourneau.

Le cuivre se granule quelquefois en le versant dans l'eau froide, et il est alors appelé *feathered shot*, qualité que les fabricants de *laiton* consommaient autrefois en grande quantité. Dans ce but, le cuivre est suraffiné pour la coulée; les morceaux sont rugueux et ressemblent à de la grenaille de zinc. On le prépare aussi en noyaux plus ou moins ronds, ressemblant pour la forme et la dimension à de gros pois nommés *beanshot*, ce qui se produit en versant simplement le cuivre dans de l'eau chaude. Il y a lieu de supposer que cette préparation dépend beaucoup de la hauteur à laquelle on laisse tomber le cuivre avant d'atteindre l'eau, de la température et de la quantité que l'on verse. Le cuivre fondu *suraffiné* a une surface très-brillante où se reflète, comme dans un miroir, chaque brique de la voûte du four. Il est bon d'ajouter, avant la coulée, du plomb, au cuivre destiné au laminage. La quantité nécessaire pour produire une bonne coulée à surface plane varie et dépend nécessairement du degré de pureté du cuivre. Quand l'antimoine s'y trouve en plus grande proportion qu'à l'ordinaire, on assure qu'il faut beaucoup plus de plomb : ici la proportion est de 36 kilogr. de plomb pour 6 tonnes de cuivre ; là on n'ajoute à la même quantité de cuivre que de 6 à 13 kilo. L'addition du plomb au cuivre pour le rendre malléable et ductile est une vieille habitude.

MODIFICATIONS DE LA MÉTHODE GALLOISE.

Décrivons actuellement aussi brièvement que possible certaines modifications du procédé en usage dans différentes usines. Nous parlerons de ces méthodes sans nommer les usines.

Première modification pratiquée en 1859.

1. *Grillage de minerai.* — Le minerai brut est grillé pendant 12 heures en le brassant toutes les 2 heures.

2. *Fours à mattes.* — La charge se compose de 1,066 kilo. de minerai grillé du n° I et de 100 à 250 kilo. de scories de la seconde fusion. La fonte dure 4 heures, puis on enlève la porte et on brasse bien le tout; on remet alors la porte pour l'enlever un quart d'heure après; on écume la scorie et on fait couler le métal dans l'eau ou dans le sable. Suivant le praticien auquel sont dues ces indications, la houille consommée dans les fours de fusion ne doit pas être trop pure, afin qu'il puisse se former une bonne couche de machefer. Le même fondeur pense qu'un mélange de minerais contenant 7 à 8 pour 100 de cuivre est le mieux adapté à la fonte.

3. *Grillage de la matte.* — La matte brute ou granulée du n° II est grillée pendant 24 ou 30 heures, en remuant toutes les 2 heures.

4. *Fonte de la matte grillée* ou *métal brut.* — La charge se compose de 1,015 kilo. de la matte grillée du n° III, de 200 kilo. de métal fin (ou matte granulée), de scories de rôtissage et de 150 kilo. de carbonates. Elle est fondue en six heures, et après avoir écumé les scories, on coule le métal dans le sable.

5. *Fonte du métal fin* (2ᵉ *matte grillée*). — La charge se compose de 1,218 kilo. de la matte bronze (métal brut) du n° IV et de 100 kilo. de scories d'affinage. Elle est fondue en six heures et coulée dans le sable.

6. *Rôtissage.* — La charge de *métal fin* du n° V est suffisante pour rendre deux tonnes de cuivre. On élève la température jusqu'au point de fusion du métal, ce qui a lieu en 6 ou 8 heures ; on ouvre alors les bouches d'air ; l'état de fusion est maintenu pendant environ 12 heures, puis on l'écume. Si le métal fin, appelé pour la première fois *matte-regule* est entièrement réduit, on élève la température, et quand le métal est bien fondu, on le coule dans le sable à l'état de *cuivre vésiculeux* (*pimple copper*) ou de cuivre à ampoules (*blister copper*). L'opération du rôtissage exige 24 heures.

7. *Raffinage.* — La charge se compose de 5 à 7 tonnes de cuivre brut (c'est-à-dire de cuivre métallique impur). Quand elle est fondue, on ouvre alors la porte de côté. Des bulles noires s'élèvent et éclatent à la surface du bain, qu'on brasse constamment. Si la charge se compose de cuivre brut, on introduit dans le bain une perche pour l'agiter et l'exposer à l'action oxydante de l'air ; quand le cuivre cesse de bouillonner, on le laisse reposer, puis on le fait fondre de nouveau et on l'écume. L'affineur reprend alors le travail et brasse encore le bain avec la perche. Lorsque cela est nécessaire, ce qu'il juge à l'essai, il y jette 7 à 9 kilo. de plomb, qu'il mélange bien avec le cuivre, il ferme la porte, ensuite il écume le bain et il le couvre de charbon de bois ou d'anthracite. On prend alors un peu de cuivre, ou un échantillon que l'on martèle, et si le résultat est satisfaisant, on commence la coulée pendant laquelle l'affineur prend continuellement des essais, pour régler la fluidité du cuivre, en introduisant la perche ou une certaine quantité d'air, jusqu'à ce que la charge soit complétement enlevée. L'opération entière dure de 70 à 96 heures.

Dans ces usines, une tonne de cuivre exige de 16 à 18 tonnes de houille (qui coûtait en 1859, 6 fr. 25 la tonne) ; on consomme à peu près la moitié de cette quantité dans les deux premières opérations du grillage et de la fonte. On emploie un mélange de trois parties en poids de houille flambante et une partie de houille sèche.

Seconde modification pratiquée en 1859.

Le lit de fusion adopté contient, en moyenne, 9 pour 100 de cuivre, déterminé par la méthode d'essai des Cornouailles.

1. *Grillage.* — On emploie le grand four du grillage (voir les gravures, p. 165); il tient 7 tonnes de minerai; l'opération dure de 12 à 24 heures.

2. *Fonte du minerai grillé.* — La charge se compose de 1,117 kilo. de *minerai* grillé du n° I et de 300 kilo. de métal ou menues scories. Il en résulte une matte bronze granulée et des scories que l'on rejette.

3. *La matte bronze granulée*, du n° II, est grillée pendant 15 ou 18 heures.

4. *Fonte de la* 1re *matte.* — La charge se compose de 2,285 kilo. de la matte bronze granulée et grillée du n° III, avec 300, 460 ou 610 kilo. de scories du n° VI, et des scories de rôtissage ou des carbonates de cuivre, suivant les circonstances. On retire du *métal fin* granulé et des scories.

5. *Grillage.* — Le métal fin granulé du n° IV, est grillé pendant 18 heures.

6. *Fonte de la* 2e *matte.* — La charge se compose de 2,540 kilo. de *métal fin granulé* et *grillé* du n° V et seulement de 150 à 300 kilo. de *scories d'affinage*. On a pour produit du *métal fin* (cuivre brut, appelé encore seulement *métal fin*) et des scories. Le métal obtenu dans cette opération peut se présenter à l'état de matte bleue (*blue metal*) ou de cuivre vésiculeux (*pimple metal*). Ce dernier métal s'appelle, dans le dialecte gallois, *crych*, qui signifie *rude;* la surface de ce métal est rugueuse par suite de vésicules qui ressemblent à des boutons (*pimple*) sur la peau. Quand le métal dépasse le point de *pimple metal*, on l'appelle *matte serrée* (*close regule*), qui contient presque toujours du cuivre métallique.

7. *Rôtissage.* — La charge se compose de 2 tonnes de métal fin (2e matte grillée) du n° VI. On la chauffe d'abord rapide-

ment, puis on la laisse fondre, de façon à ce que la fusion complète s'opère en 4 heures; ensuite on écume les scories par la porte de face, l'ouverture près de la cheminée étant généralement regardée comme la face du fourneau. On ouvre alors la porte de côté pour laisser entrer l'air librement. Cette porte est sur le côté près de l'autel. On laisse pendant 18 heures le métal en fusion; on l'écume pendant le rôtissage deux fois ou plus souvent, suivant les circonstances. A la fin de l'opération, la température du fourneau demeurant la même, le métal devient ce qu'on appelle « mort, » c'est-à-dire qu'il s'est plus ou moins solidifié à la surface. A mesure que les impuretés sont retirées, on élève la température pour maintenir l'état de fusion. Finalement, on augmente la chaleur en fermant la porte de côté, de façon à fondre parfaitement la charge du four. Le produit se compose de cuivre brut à ampoules (*blister copper*), qui est coulé en saumons.

8. *Raffinage.*— La charge se compose de 6 à 7 tonnes de cuivre brut ou à ampoules. Le cuivre est maintenu liquide pendant 18 heures, et dans cet intervalle écumé à trois reprises; dès qu'il est complétement fondu, on l'écume une bonne fois, et une autre fois avant d'y introduire la houille qui doit précéder le bouillonnement. On emploie pour cette opération de la houille flambante qui reste tout le temps sur la surface du bain métallique, y compris le temps de la coulée. Le combustible généralement consommé dans ces usines, se compose de deux parties en poids de houille flambante et une partie de houille maigre. Avec certaines espèces de houille on prend des quantités égales.

Troisième modification.

1. *Fonte.* — Les lits de fusion renferment en moyenne, 9 p. 100 de cuivre. Ils sont fondus sans passer par le grillage préalable. La charge se compose de 1,117 kilo. de minerais mélangés et de 200 kilo. de scories menues. On obtient des scories qu'on rejette et du métal qui est d'abord granulé et ensuite écrasé

entre des cylindres. Il ne contient pas moins, assure-on, de 38 p. 100 de cuivre.

2. *Grillage.* — La charge est de 5 tonnes de matte bronze granulée et *grillée* du n° I, le grillage dure 24 heures.

3. *Deuxième fonte.* — La charge se compose de 1,820 kilo. du *produit* du n° II, et de 150 kilo. de *scories* de *rôtissage* et *d'affinage*, et de carbonates de cuivre. On a des *mattes* bleues et des *scories.*

4. — La *matte bleue* du n° III est grillée jusqu'à l'état de cuivre brut, la charge est de 4 tonnes. On a pour produit ce métal et des *scories grossières* de *rôtissage.*

5. Le *cuivre brut* du n° IV (*pimple metal*) est rôti jusqu'à l'état de *cuivre à ampoules*, la charge est de 5 tonnes. On a pour produit ce cuivre et des *scories* de *rôtissage.*

6. *Raffinage.* — La charge est de 8 tonnes.

Dans la préparation du *tough cake* (cuivre malléable), on ajoute environ 15 à 16 kil. de plomb.

On monte le minerai avec un élévateur hydraulique et on le transporte dans des wagons directement aux fourneaux, sur un chemin de fer, construit dans le périmètre extérieur des fours et de niveau avec leur sommet. On évite beaucoup de main d'œuvre par cet arrangement.

Méthode pour faire le cuivre best selected. — Nous sommes redevable à M. Keates, de la notice historique suivante, sur l'introduction de cette méthode :

Le *best selected* est un terme relativement moderne, *best* étant l'ancienne expression. La fabrication du laiton en Angleterre, sur une large échelle, ne remonte pas au-delà de 1680; les manufacturiers ne furent pas longtemps à s'apercevoir que le cuivre, pris indistinctement sur le marché, produisait souvent du laiton impropre à fabriquer des ustensiles, des feuilles et à être tréfilé, et ils attribuèrent avec raison ce défaut à son impureté. Le cuivre anglais en usage au commencement du XVIIIe siècle provenait des minerais des Cornouailles qui étaient alors beaucoup plus mélan-

gés d'étain qu'aujourd'hui; et c'est une grande preuve de la sagacité et de l'habileté pratique des fondeurs de cette époque que d'avoir trouvé à ce défaut un remède qui depuis n'a pas été perfectionné. Les instructions manuscrites suivantes « sur l'emploi du cuivre commun pour en faire du cuivre *best* destiné au laiton, datent de l'année 1743 environ; » mais elles paraissaient avoir été pratiquées auparavant.

« Il faut d'abord calciner le minerai pendant un certain temps, de façon à ce que, après avoir été fondu, le métal offre une cassure d'une couleur brune teintée de bleu; en général, dix ou douze heures suffisent. Quand vous fondez le minerai, si vous trouvez qu'il fond très-liquide, je vous engage à couler le contenu au lieu de l'écumer et vous trouverez le métal dans un, deux ou trois des premiers lingots, suivant leur nombre; il faut mettre à part ce métal et verser pardessus de l'eau froide jusqu'à ce qu'il commence à se fendiller et à tomber en morceaux et vous continuerez de cette manière jusqu'à ce que vous ayez obtenu suffisamment de métal pour les opérations suivantes. Mais si le minerai ne donne pas une fusion très-liquide, il faut écumer les scories, couler le métal et le refroidir avec de l'eau. Il faut toujours tâcher de maintenir le métal au degré de fluidité convenable, de telle sorte que lorsqu'on verse l'eau dessus pendant qu'il est chaud, il se délite comme un morceau de chaux vive et n'ait pas besoin d'être cassé. Il faut alors mettre le métal dans le four et le griller assez longtemps, pour que, fondu, il vous donne un peu de métal bleu dans la rigole de coulée. Ce grillage demande en général 12 ou 14 heures. Quand le métal est grillé, on en prend suffisamment pour fondre la charge, en 4 ou 5 heures, au fourneau à métal ou matte; on y ajoute une bâche ou deux de scories d'affinage finement pulvérisées, deux ou trois bâches de bonnes scories fines et deux ou trois pelletées de coke ou de gailleterie. Quand le mélange est bien fondu, on le coule tout à la fois, et le métal se trouve dans 5 ou 6 des premiers lingots; au fond de la rigole de coulée on trouve une quantité de matte blanche qu'on appelle *métal de cloches* et qu'il faut séparer

du métal ou de la matte. On introduit alors la matte dans le fourneau de grillage et on la grille assez longtemps pour qu'après avoir été coulée, on trouve au fond des lingots 200 à 250 kilo. de cuivre brut et commun que l'on met de côté pour des usages inférieurs. La matte qui commence alors, après avoir été grillée, à être caverneuse et spongieuse, fournit le meilleur cuivre. »

Modifications de la méthode pour affiner le cuivre best selected dans différentes usines (en 1859*).*

1. — Cette méthode est pratiquée dans les usines où la *première modification* est suivie (p. 182). On fait fondre environ deux tonnes de *métal fin* (de la troisième fusion), et on le fait griller pendant un certain temps, selon que le chauffeur le juge à propos. Le moment venu, le contenu du four est coulé dans des rigoles de sable ou moules (comme ceux décrits p. 173); on trouvera de 5 à 7 saumons de cuivre impur dans les moules les plus rapprochés du trou de coulée; on enlève la matte régule de la surface de ces saumons, dès qu'elle se fige; leur nombre peut être de 18 à 20 suivant la dimension des rigoles. On obtient dans cette première fonte un quart environ du cuivre propre à faire du cuivre *best selected*. La matte est traitée de nouveau de la même manière; on en détache encore à peu près la même proportion de cuivre impur, de sorte que la moitié du cuivre est réduite en deux fontes. Dans les résidus appelés «*fonds cuivreux* » se trouvent concentrés certaines impuretés et notamment de l'étain. Le produit de la seconde fonte est grillé jusqu'à l'état de *cuivre à ampoules (blister copper*) qu'on affine dans la forme ordinaire. Les quantités obtenues habituellement, en traitant des minerais ordinaires, sont d'environ 11 tonnes de cuivre *best selected* et 9 tonnes de *fonds cuivreux* Ces fonds sont coulés dans de petits moules rectangulaires en forme de tuile *(tile)*, d'où le nom de *tile copper*, ou selon les convenances du fondeur, en pains ou en *galettes (cake-copper)*.

2. — Nous avons recueilli dans des usines où l'on pratiquait



(avec le grand four de grillage) la *seconde modification* (p. 184) les indications suivantes :

Le point de départ de ce procédé pour obtenir le cuivre *best selected* est l'opération n° VI. Le produit du n° VI, est grillé de façon à réduire la moitié du cuivre contenu. Le métal résidu est appelé *matte régule*, *régule choisi* ou *régule spongieux;* il est ensuite grillé et affiné.

3. — Cette méthode est adoptée dans les usines où la *troisième modification* (p. 185) est employée. Quand le métal vésiculeux *(pimple metal)* est coulé dans le sable en la forme ordinaire, les 8 ou 10 saumons les plus rapprochés du trou de coulée sont mis de côté pour faire du cuivre propre au laminage (*tough cake*); ceux qui restent, environ 14, sont réservés pour le *best selected.* Les saumons mis de côté contiennent du cuivre métallique; dans ces usines le grillage n'est pas assez prolongé pour former une séparation distincte entre *les fonds cuivreux* et le *régule.* Les saumons employés pour faire le *best selected* sont, non pas à l'état de matte serrée mais de matte *spongieuse.* Le fourneau reçoit une charge d'environ 5 tonnes de saumons de métal vésiculeux *(pimple metal)*; on ferme ensuite les portes des fourneaux jusqu'à ce que le métal rougisse sans se fondre. On laisse alors pénétrer librement l'air par les deux trous, qui se trouvent de chaque côté du pont de chauffe. La température se règle de façon à ce que les saumons ressuent en 6 heures; on ferme alors les ouvertures, et le métal, entièrement fondu au bout de trois heures, est écumé. On ouvre un des trous sur les côtés et on lève un peu la porte de chargement; le régule est laissé dans cet état jusqu'à ce qu'il soit converti en cuivre brut rugueux (*trough copper).* La porte latérale et le trou sont alors fermés jusqu'à ce que la charge du fourneau soit bien liquéfiée; après quoi le trou de coulée est ouvert et le métal envoyé à l'affinerie.

Comme des quantités considérables de *mattes concentrées*, ainsi que du cuivre en galettes *(cake copper)* ont été importées de l'Amérique du Sud en Angleterre, la description de la méthode em-

ployée par la compagnie *Mexican and S. American* peut être intéressante. Nous la tenons du directeur des fourneaux, M. M'Auliffe, ancien élève du laboratoire de l'école des mines.

Fonte du cuivre au Chili.

La fonte s'opère dans des fourneaux à reverbère avec la houille du pays.

1. *Fonte pour matte.* — Une charge consiste en 70 quintaux (plus de 3,000 kilo.) et se compose de :

Minerais.	Localités.	Quintaux.	Moyenne 0/0 de cuivre.
Carbonates et oxychlorures (gris et brun foncé	Caldera	12	12
Silicates	Tongoy	8	12
Fondants ferrifères de différentes provenances	Coquimbo	14	8
Calcaire		4	3
Carbonates et oxychlorures, durs à fondre, contenant une forte proportion de « Tofo » (spécialement du carbonate de chaux)		2	8
Sulfures (bleus)	Tongoy	6	20
» (jaunes)	Différentes localités.	6	9
» (jaunes)	Totorallillo	16	8
Scories de grillage		2	9
	Total	70	

Chaque fourneau fond 4 charges en 24 heures. La matte régule contient environ 60 p. 100 de cuivre et les scories, qui sont friables, en contiennent rarement plus de 1 p. 100.

2. *Grillage pour régule spongieux.* — Une charge de 4 tonnes est grillée pendant environ 8 heures ; l'intervalle d'une charge à l'autre, en comprenant le chargement, la coulée, etc., est de 10 heures. Sur 20 saumons de *régule spongieux* (métal), il y en a 6 ou 8 de *fonds cuivreux.* On ne laisse pas le *métal* devenir trop spongieux, car dans cet état il se mélangerait avec une trop grande quantité de sable, ce qui retarderait le grillage suivant. Les scories renferment 9 p. 100 de cuivre.

3. *Grillage pour cuivre* demi-affiné *(blister copper)*. — La charge comprend du régule spongieux, matte bronze et de fonds cuivreux suffisamment pour rendre de 4 à 5 tonnes de cuivre à ampoules. La réduction de la charge dure de 16 à 18 heures. Cette opération de grillage se fait ainsi : On laisse d'abord suer la charge, ce qui demande environ 6 heures; alors on lute les trous à air et on élève la température de façon à ce que la charge puisse être parfaitement fondue en une heure. On enlève alors la porte de face et on écume toutes les scories qui ont pu s'accumuler, puis on laisse la charge prendre consistance en ouvrant les trous à air et la porte de côté. Aussitôt que la prise est complète ou avant, ce qu'on peut aisément voir en roulant le cuivre avec le rable dans la matte flottant à la surface du bain, — on lute la porte de côté et la température est élevée graduellement jusqu'à ce que toute la charge soit en fusion. Pendant cet intervalle, on laisse ouverts les deux trous à air, mais il ne faut pas laisser entrer trop d'air, autrement on empêcherait la charge de fondre. Si le fourneau a été bien conduit et que la charge « travaille » (paraisse en ébullition) cet *état* se continue pendant 30 à 40 minutes. Le « travail » cesse d'abord dans les parties avoisinant les trous à air, et partout, bientôt après; la surface se couvre d'une épaisse couche jaune « crême » sur laquelle éclatent de petites soufflures de la grosseur d'un pois. On coule alors le cuivre brut *(blister copper)* dans des moules en sable. Après la seconde fusion, ou avant que la charge commence à travailler, on écume toutes les scories qui pourraient se trouver à la surface du bain.

On emploie trois fourneaux. Dans un établissement marchant avec 9 fourneaux, 6 fourneaux de fusion feront marcher continuellement deux fours de grillage; mais cela dépend de la proportion de cuivre contenue dans les minerais traités.

DES RÉACTIONS DE LA MÉTHODE GALLOISE.

M. Le Play, ancien professeur de métallurgie à l'école des mines de Paris, a publié une description consciencieuse de la méthode Galloise et les résultats de l'examen analytique des produits de chaque opération.

C'est aux usines d'Hafod, principalement, que cet auteur a puisé ses informations; il restait souvent, assure-t-on, près des fourneaux des journées entières. Plus tard, M. James Napier a fait insérer dans le *Philosophical Magazine*, une série de mémoires sur la même méthode de fonte. Il résidait à Swansea et dirigeait les usines de Loughor ou Spitly, lors de notre visite en 1848. Nous utiliserons dans les pages suivantes, les observations de ces deux auteurs.

Grillage. — L'oxygène de l'air, à l'aide de la chaleur, est l'agent indispensable de cette opération. Pour se rendre compte des réactions qui ont lieu, il faut constater la composition du minerai *avant* et *après* le grillage ; mais, suivant M. Le Play, les changements déterminés par le grillage dans la composition chimique du minerai ne peuvent être complétement révélés par l'analyse comparative des minerais bruts et grillés ; parce qu'en raison des mélanges mécaniques de plusieurs sulfures et des oxydes à des degrés différents de sulfuration et d'oxydation, les données fournies par de telles analyses ne suffisent pas pour apprécier exactement la composition du minerai. Que, par les motifs indiqués, la solution de ce problème soit difficile, c'est probable; mais qu'un opérateur très-habile, ne puisse même y parvenir, c'est un point très-discutable. Toutefois, M. Le Play, pense être en mesure d'expliquer les réactions qui se manifestent dans la méthode galloise et être aussi près de la vérité que possible.

Quelques-uns des résultats que cet auteur a constatés se trouvent résumés dans le tableau suivant :

Composition du minerai brut.		Composition du minerai grillé.	
Oxydule de cuivre	0.4		5.4
Pyrites de cuivre	22.7		11.2
Pyrites de fer (FeS^2)	22.4	Sesquisulfure de fer (Fe^2S^3)	11.2
Divers sulfures	1.0		0.6
Sesquioxyde de fer	0.6		11.7
Divers oxydes	0.3		0.6
Silice	34.3		34.3
Bases terreuses	2.0		2.0
Eau et acide carbonique combinés	0.5	Acide sulfurique combiné	1.1
	84.2		78.1
Oxygène atmosphérique consommé par cette quantité de minerai, pendant la combustion	15.8	Dégagé comme gaz. Eau et acide carbonique	0.5
		Dégagé comme gaz. Acide sulfureux	21.4
	100.0		100.0

La perte en poids, sur la totalité du minerai pendant le grillage, était de 7,2, et pour le soufre de 51,9 pour 100.

Les changements chimiques, qui surviennent pendant l'échauffement du sous-sulfure de cuivre, avec l'accès de l'air libre, ont déjà été examinés. Si on chauffe de la pyrite de cuivre ($Cu^2S + Fe^2S^3$), finement divisée dans les mêmes conditions, et jusqu'à ce qu'il n'y ait plus aucun dégagement de soufre, même avec la température portée au rouge vif, le produit se composera d'un mélange d'oxyde de cuivre et de sesquioxyde de fer. Il se forme du sulfate de cuivre qui se décomposera ensuite tout à fait, comme dans le grillage du sous-sulfure de cuivre. Un sulfure de fer peut de la même manière se convertir en sesquioxyde; il se forme du sulfate de protoxyde qui se décompose avec formation de sulfate de sesquioxyde, d'où on peut ensuite expulser entièrement l'acide sulfurique. M. Le Play considère comme sesquioxyde, tout l'oxyde de fer du minerai grillé; mais, à moins de nous tromper, quelque peu d'oxyde de fer magnétique doit toujours exister dans le minerai grillé, s'il reste une quantité sensible de sulfures de cuivre et de fer, ce qui est invariablement le cas dans le minerai grillé des usines à cuivre. Le minerai grillé, que nous nous sommes procuré

aux usines d'Hafod, contenait une quantité considérable de matière noire parfaitement séparable avec l'aimant; on peut retirer de ce minerai de très-petits cristaux noirs, brillants, bien désagrégés et visibles à la loupe; ils présentent des faces triangulaires, très-attirables à l'aimant; ils se dissolvent sans effervescence dans l'acide chlorhydrique et produisent une solution contenant du protochlorure et du sesquichlorure de fer. Ainsi, ces cristaux sont évidemment composés d'oxyde magnétique de fer. La présence d'un sulfure de fer provoque, pendant le grillage, l'oxydation du sous-sulfure de cuivre, parce que le premier sulfure est plus facilement oxydé que le dernier, et que le sulfate de protoxyde de fer qui en résulte peut, par sa décomposition ultérieure, produire la même action oxydante que celle déterminée par la décomposition du sulfate de cuivre, décrite à la page 15. Quand il y a des pyrites de fer, la même réaction a lieu, à la seule différence qu'une partie du soufre brûle avec une flamme bleue, comme le soufre pur, et dégage une quantité considérable de chaleur. Quand des pyrites de fer en morceaux, mélangées de pyrites de cuivre, sont grillées dans certaines conditions, sans être broyées fin, on observe des phénomènes assez curieux qu'il est intéressant d'exposer.

Le soufre n'est expulsé qu'en partie; il s'échappe surtout à l'état d'acide sulfureux qui, dans certaines directions du vent, se fait sentir dans chaque maison de Swansea; il se dégage aussi, en certaine quantité, à l'état d'acide sulfurique. M. Le Play a découvert la présence de cet acide, à toutes les périodes du grillage, dans les fumées des fours à griller le minerai, en maintenant de la ouate humide, lavée d'abord avec soin dans l'eau distillée, puis exposée quelque temps à la fumée. Cette ouate était alors mise à digérer dans l'eau; en ajoutant du chlorure de barium à la solution ainsi obtenue, elle devenait très-trouble et ne s'éclaircissait pas par l'acide chlorhydrique. En 1822, MM. Faraday et Richard Philipps trouvèrent, en même temps que de l'acide sulfureux, de l'acide sulfurique dans de l'eau qui avait été exposée

au contact de la fumée sortant des fours de grillage des usines d'Hafod; et cependant, il n'est pas fait mention dans leur analyse de cette fumée, avant son contact avec l'eau, de la présence de l'acide sulfurique. M. Le Play fait cette singulière remarque, que l'odeur dominante des gaz des fonderies du pays de Galles n'est nullement celle de l'acide sulfureux, mais précisément celle de ces vapeurs épaisses qui obscurcissent l'air des laboratoires, quand il y a évaporation d'acide sulfurique, ou que des sulfates sont décomposés. Quant à nous, nous avons trouvé que l'odeur dominante de ces gaz est bien certainement celle de l'acide sulfureux. On a généralement observé à Swansea et dans les environs, que la pluie rend la fumée de cuivre beaucoup plus opaque;

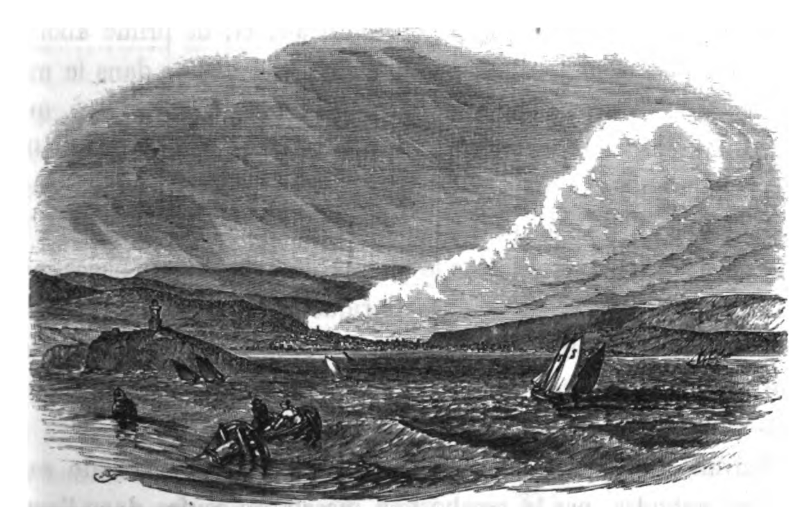


Fig. 24. Swansea, vue de la mer, près des Mumbles.

ce qui est dû, probablement, à ce que l'acide sulfurique produit par la décomposition des sulfates de fer et de cuivre, s'échappe dans l'atmosphère, du moins en partie, à l'état d'acide anhydre qui, — la chose est bien connue, — produit d'épaisses vapeurs blanches, exposées à l'air humide. Il est vrai que les produits gazeux de la combustion de la houille et l'air, qui trouve passage à travers les parois et le pont des fourneaux, passent sur le minerai

et contiennent tous les deux de la vapeur d'eau; cependant, pour une cause ou pour une autre, une certaine quantité de l'acide sulfurique anhydre dégagé, peut s'échapper du sommet de la cheminée dans l'atmosphère. Dans des cas spéciaux, il peut y avoir d'autres circonstances qui tendent à augmenter l'opacité des fumées. Un nuage épais de cette fumée blanche s'étend perpétuellement au-dessus des usines à cuivre de Swansea; on l'aperçoit souvent de Lynton, situé sur le côté sud du canal de Bristol, à une distance de 43 kilomètres en droite ligne; on remarque quelquefois, par un temps favorable, de beaux effets dans le paysage, quand les rayons du soleil couchant dardent sur ces nuées.

M. Le Play fait remarquer que l'opacité des vapeurs sulfureuses, dégagées pendant le grillage des minerais, n'est jamais si grande qu'au moment où on les retire du fourneau; et, de prime abord, il en conclut que la proportion des sulfates contenus dans le minerai grillé est très-considérable. Cependant, il a reconnu que la proportion d'acide sulfurique n'excédait jamais 2,2 pour 100 dans aucun minerai, tandis que beaucoup d'entre eux n'en contenaient pas de traces, qui, d'après lui, existaient plutôt dans la combinaison de la chaux avec la magnésie, que dans les bases métalliques. La quantité d'acide sulfurique qui peut exister dans le minerai grillé, combiné avec ces bases, dépend entièrement du degré de chaleur auquel il a été exposé; au besoin, on en trouvera plus loin nombre de preuves.

Suivant MM. Favre et Silberman, il se produit de l'acide sulfurique anhydre, par la combustion directe du soufre dans l'oxygène, et une quantité presque impondérable de cet acide suffit pour rendre opaque un très-grand volume d'air (1). Mais nous ne savions pas que la transparence de l'air est affectée, en brûlant du soufre en grande ou en petite quantité, ce qui adviendrait, s'il se formait de l'acide sulfurique anhydre, même en proportion très-minime.

(1) *Ann. de Chimie et de Phys.* 3e sér. 1852, t. XXXIV, p. 445.

M. Napier a publié, sur le grillage, des appréciations qui ne nous semblent pas admissibles : « Nous avons pris, dit-il, une « charge de minerai de Cuba, que nous avons fait griller pendant « douze heures ; en prenant des essais d'heure en heure ; voici « quels sont les résultats : »

COMPOSITION DU MINERAI.

	A la mise au fourneau.	En 1 heure.	En 2 heures.	En 3 heures.	En 4 heures.	En 5 heures.	En 6 heures.	En 7 heures.	En 8 heures	En 9 heures.	En 10 heures.	En 11 heures.	En 12 heures.
Cuivre........	12.3	13.0	12.2	12.2	13.0	12.2	13.8	12.6	12.6	12 5	13.2	13.8	12.2
Fer...........	32.7	30.0	24.4	32.8	28.7	31.3	33.6	30.6	30.0	27.6	24.3	40.3	27.0
Soufre.........	31.1	28.3	23.6	18.6	29.2	24.4	12.2	18.1	20.0	15.9	18.8	17.5	16.2
Silice.........	24.0	28.0	32.0	28.0	26.0	28.0	34.8	32.0	30.0	30.8	33.0	21.0	40.0
	100.1	99.3	92.2	91.6	96.9	95.9	94.4	93.3	92.6	86.8	89.3	92.6	95.4

M. Napier fait observer « qu'en prenant en considération les « diverses quantités de soufre, on remarque, ce qui paraît très- « anormal, qu'il y en a moins, au bout de six heures, que douze « heures après. Mais, peut-on se demander, où le soufre est-il passé « et d'où revient-il ? Dans toutes nos expériences, cette action in- « termittente du soufre s'est constamment révélée. (1) » Puis vient, dans un langage presque inintelligible, une explication de cette prétendue action.

Dans une autre expérience, tirée du même mémoire, M. Napier a trouvé que le soufre diminuait graduellement, du commencement jusqu'à la fin d'un grillage qui fut continué pendant vingt-quatre

(1) *Phil. Mag.* 4e sér. 1852, t. IV, p. 459.

heures; il paraît alors inutile de démontrer la fausseté de l'action intermittente. Il est certain que, durant toute la durée du rillage, un courant de soufre s'échappe d'une manière continue du fourneau, principalement à l'état d'acide sulfureux; et comme ce soufre doit provenir du minerai, excepté la quantité comparativement minime et insignifiante qui se dégage du combustible, il s'en suit nécessairement, que sa proportion dans le minerai doit décroître continuellement du commencement jusqu'à la fin de l'opération. Pour que les essais de M. Napier aient quelque valeur, il est essentiel que le minerai essayé soit absolument homogène, et que chaque portion retirée du fourneau pour subir l'analyse, soit un *échantillon parfait;* c'est-à-dire un spécimen qui, pour le moment, représente exactement la composition moyenne du minerai; mais il doit être très-difficile, lorsqu'on opère (dans les fourneaux) sur de larges quantités de minerai, d'obtenir cette condition indispensable; on peut prouver, avec les données mêmes, adoptées par M. Napier, pour admettre une action intermittente, que les portions de minerai qu'il retirait successivement, et qu'il analysait ensuite, ne pouvaient être des échantillons identiques. Si les spécimens avaient été absolument pareils, la proportion entre les constituants *fixes*, notamment la silice, le cuivre et le fer, aurait été évidemment la même dans tous. Mais, en se rapportant au tableau ci-dessus, on voit qu'il n'en est pas ainsi. En comparant les rapports de la silice et du cuivre dans le minerai, on voit que ce rapport était, avant le grillage, 100 : 51; — après une heure, 100 : 46; — après 2 heures, 100 : 38; — après 4 heures, quand le soufre augmentait de 18,6 à 29,2 pour 100, 100 : 50; — après 6 heures, quand le soufre diminuait de 24,4 à 12,2 pour 100, 100 : 39; — après 11 heures, 100 : 65, — enfin après 12 heures, 100 : 30.

Quand le lit de fusion contient des pyrites de fer, c'est le cas général, du soufre pur peut se volatiliser pendant le grillage; car les pyrites de fer, chauffées au rouge, perdent la moitié environ de leur soufre. Faraday et Philipps ont reconnu, à Hafod, que la fumée dégagée par le grillage des minerais, déposait un peu de sou-

fre (1). M. Napier remarque, lui, que le soufre des minerais ne peut pas *se sublimer* librement dans une atmosphère de soufre, et il fait allusion à une loi qu'il convient d'observer dans toutes les opérations de ce genre (2); quant à nous, nous n'avons jamais éprouvé de difficultés à sublimer du soufre dans un flacon, ou à l'expulser des pyrites de fer, chauffées dans des creusets couverts.

Composition des produits gazeux émanant des fours de grillage. — Faraday et Philipps ont analysé l'air lancé par la cheminée des fours à grillage des usines d'Hafod; en voici les résultats (3) :

	1	2
Gaz acide sulfureux et carbonique, absorbés par l'eau	10.64	9.28
Oxygène	8.94	9.66
Azote	80.42	81.06
	100.00	100.00

Ces résultats sont intéressants, parce qu'ils montrent la quantité considérable d'*oxygène libre* existant dans les gaz émis. Nous ignorons si leur composition a été l'objet de nouvelles recherches par des chimistes compétents.

Quantité totale de soufre dégagée annuellement par les usines à cuivre de Swansea et des environs. — Nous devons à M. Le Play les calculs suivants : l'acide sulfureux forme 21 pour 100 du poids total de la somme des produits du grillage fixes et volatils, et les 25 pour 100 du poids du minerai soumis au grillage. Le poids du soufre contenu dans les gaz atteint 13 pour 100 du poids du minerai. Pendant la fonte, le soufre et l'acide sulfureux dégagés s'élèvent respectivement à 56 et 23 pour 100 du poids du minerai. Le poids total des minerais de cuivre traités dans le pays de Galles Sud (quelque temps avant 1848), était d'environ 200,000 tonnes : dont 40,000 tonnes de soufre étaient volatilisées annuellement et

(1) *Phil. Mag.* 1852, t. IV, p. 41.
(2) *Phil. Mag.*, id., p. 402.
(3) *Phil. Mag.* id., p. 64.

produisaient 92.000 mètres cubes d'acide sulfureux. Dans les environs de Swansea, on fond presque les deux tiers de tous les minerais importés dans le pays de Galles, de sorte qu'il se dégage journellement dans l'atmosphère 65,900 mètres cubes d'acide sulfureux. Cet acide est très-nuisible à la végétation, et il ne croît pas un brin d'herbe sur les coteaux particulièrement exposés à son influence. L'acide sulfurique des fumées de cuivre est probablement plus nuisible que l'acide sulfureux, car chaque goutte de pluie donne, en traversant la fumée, une solution d'acide sulfureux qui, en tombant sur le feuillage, devient en s'évaporant plus corrosive.

La valeur du soufre perdu annuellement dans l'atmosphère a été évaluée, par M. Le Play à 5,000,000 fr.

On a essayé différents moyens, pour atténuer les dommages causés par les fumées des fours à cuivre et pour extraire en même temps l'acide sulfureux qu'elles renferment, pour la fabrication de l'acide sulfurique; des sommes considérables ont été dépensées, à diverses reprises, pour l'exécution de projets qui tous, ont été jusqu'à présent infructueux. Il y a quarante ans, les propriétaires des usines d'Hafod, dépensèrent plus de 150,000 fr., sans parler d'autres frais, pour essayer seulement de rendre les fumées cuivreuses inoffensives. On faisait parcourir aux fumées un long trajet à travers des canaux et des chambres où tombait de l'eau en pluie fine, et on ne laissait échapper dans l'atmosphère, à l'extrémité d'une haute cheminée, que la partie des gaz qui ne pouvaient se condenser. Un extrait de la brochure de M. Vivian prouvera qu'il croyait au succès de cette tentative : « Si nous ne « pouvons pas, dit-il, nous flatter d'enlever entièrement, et d'une « manière absolue, chaque particule de la substance considérée « jusqu'ici comme nuisible, nous pouvons du moins affirmer, en « ce qui concerne nos usines, que nous l'avons amoindrie, à un « degré tel, qu'elle ne causera plus de sujets de plainte, et nous « sommes persuadé que les habitants de Swansea et du voisinage « immédiat de nos usines nous rendront cette justice que nous

« avons été stimulé dans nos efforts, bien plus par notre désir sincère de satisfaire à leurs désirs et par la conviction des avantages « qui en résulteraient pour la ville et le voisinage, que par l'espérance d'en tirer quelques bénéfices ou par la crainte de quelque « poursuite légale contre nous (1). » Cependant, cette méthode de condensation ne paraît pas avoir procuré des avantages bien certains, si l'on juge par ce fait qu'elle fut bientôt abandonnée, et que les usines d'Hafod contribuent encore, pour leur bonne part, à lancer dans l'atmosphère des torrents de fumée insalubre.

Tout récemment, un habitant de Swansea, très-résolu, a tenté de faire appliquer la loi sur la suppression des fumées, dans les usines à cuivre en particulier; mais les autorités considérèrent cette espèce de fumée comme exceptionnelle, probablement parce qu'elle est *blanche* au lieu d'être *noire*, comme la fumée de charbon. Quoi qu'il en soit, le propriétaire des usines de *Patent Fuel*, à Swansea, a été obligé de construire à grands frais, sur le sommet de Kilvey-Hill, au pied duquel les usines sont situées, une longue cheminée pour entraîner au loin une fumée nauséabonde, devenue intolérable aux habitants d'une ville qui supporte sans murmurer les exhalaisons sulfureuses et malsaines des usines (2). Quelques personnes ont été jusqu'à soutenir très-sérieusement que la fumée de cuivre est, sinon agréable, du moins, plutôt saine qu'autre chose. Ce n'était pas assurément l'opinion du dernier directeur de Swansea, M. Vivian, qui, contrairement à ses intérêts, déclarait sincèrement que la suppression de la fumée serait des plus avantageuses; ce n'est pas, assurément, non plus l'opinion des fondeurs d'aujourd'hui, puisque presque tous ont choisi des résidences que la fumée ne peut atteindre. La fumée est incontestablement nuisible, et quiconque prétend le contraire, doit jouir d'une constitution particulière ou s'abuser étrangement (3).

(1) *Op. cit*,, p. 49,

(2) Le carnau est ovale; il a 1m,30 de largeur, 1m,45 de hauteur; environ 780m de longueur, et se termine par une cheminée de 15 mètres, dont le sommet est à un niveau de 122 mètres au-dessus de celui des fours de l'usine.

(3) Le docteur Th. Williams, de Swansea, a publié un travail « sur les fumées de

Les faits suivants permettent de conclure que la fumée peut être envoyée à des distances considérables sans nuire au travail des fourneaux : 1° D'après l'expérience de M. Vivian, plusieurs fours de grillage peuvent sans inconvénient être attelés à une seule cheminée. 2°. Aux usines de Cwm Avon, quarante-deux fourneaux, (excepté ceux d'affinage), communiquent tous avec une seule grande cheminée. Cette cheminée suit en rampant la pente d'un coteau voisin, au sommet duquel elle s'élève verticalement à une hauteur de 12 mètres ; sa longueur, depuis les usines jusqu'à son extrémité, est de 1,005 mètres ; et sa hauteur, du niveau des usines au sommet de la pyramide, est de 335 mètres ; elle a un diamètre intérieur de 4 mètres (1). Le massif pyramidal, l'objet le plus apparent du paysage, s'aperçoit de tous les côtés à une grande distance. La colline dominée par cette cheminée est plus ou moins conique et, ne se voyant pas dans le fond de la vallée, la fumée qui en sort paraît jaillir du sommet de la colline, qui ressemble, sous certains aspects, à un volcan en activité. En 1859, en gravissant ce coteau, nous avous constaté qu'autour de la cheminée, le sol était au loin entièrement dénudé ; la seule plante qui eût survécu appartenait au genre *eriophorum*. 3°. Il n'y a qu'une cheminée aux usines de Llanelly pour tous les fours à griller ; 4°. Aux fonderies de Pembrey, tous les fourneaux, à l'exception de deux fours d'affinage, communiquent avec une seule cheminée carrée, de 82 mètres de hauteur, et de 2^{m^2},88 de section à la base extérieure.

« cuivre, leur influence sur la santé publique et les maladies des ouvriers des usines « à cuivre, » où l'on lit le passage suivant : « Les cheminées des usines lancent dans « l'atmosphère des milliers (?) de colonnes de fumées blanches et floconneuses qui « tournoient et gagnent, en s'élargissant, les plus hautes régions où elles se perdent « dans l'air invisible, et, mariant ainsi l'art avec la nature, se dispersent dans les « nuages. » (P. 10.) — L'auteur ajoute, p. 4, que par suite de l'action directe de ces fumées, depuis vingt ans, les fièvres pernicieuses ne règnent plus dans certains districts marécageux des environs de Swansea, et (p. 12) que la disparition de la malaria est due aux énormes accumulations de scories qui ont comblé les bas fonds recouverts par la marée.

(1) A Carthagène, à Adra, on trouve de semblables cheminées adossées aux flancs des collines ; elles ont de 2,000 jusqu'à 3,000 mètres de longueur sur une section de 2 à 8 mètres. Elles ont pour but principal de recueillir et de condenser les fumées plombeuses qui entraînent toujours plus ou moins de pertes de métal. *(Les Traducteurs.)*

Jusqu'à 31 mètres de la base, il y a des doubles murs, avec un espace libre entre eux pour la circulation de l'air. Par cet artifice, le mur extérieur de briques reste froid et se trouve complétement préservé de l'action corrosive des fumées du cuivre. On assure, qu'avec ce système, les fourneaux de l'usine marchent parfaitement. 5°. Il existe à l'usine de Spitty une large cheminée circulaire à laquelle presque tous les fours sont attelés.

Mais si les hautes cheminées des usines de Swansea épargnent à la ville beaucoup de fumée, elles sont néanmoins très-défavorables aux propriétés voisines, dont les arbres et les récoltes souffrent beaucoup; en réalité, l'effet d'une haute cheminée consiste tout simplement à répandre, à une plus grande élévation, la fumée dans l'atmosphère, par conséquent à lui faire parcourir un plus long trajet et à la disséminer sur une plus grande surface. A moins de trouver quelque système économique, pour extraire les éléments nuisibles des fumées, sans entraver la marche des fourneaux, il est fort à craindre que Swansea ne soit obligé de supporter longtemps encore ces dommages; on s'en consolera par la pensée qu'ils sont inséparables de l'industrie qui a si puissamment contribué au développement et à la prospérité du pays.

M. Grenfell nous a fait connaître qu'on avait, sous la direction de M. Schafheutl, de Munich, construit, en 1848, à son usine, un appareil (du prix de 50,000 fr.), pour utiliser la fumée, comme source d'acide sulfureux, dans la fabrication de l'acide sulfurique; mais la tentative échoua. Il est à présumer toutefois qu'on atteindra le but désiré en poursuivant les essais tentés. On est déjà arrivé, dans quelques localités, à des améliorations marquées dans les fourneaux à reverbère; elles consistent à rendre le tirage du fourneau indépendant de la cheminée, en y injectant l'air par l'action directe d'une machine; et il y a encore beaucoup de progrès à réaliser dans cette direction. Des expériences suivies décideront seules si on peut appliquer aux fours à cuivre cette méthode d'insufflation de l'air avec succès. Il deviendrait alors possible de placer la fumée dans des conditions plus favorables pour la

séparation du soufre, que lorsque le tirage des fourneaux est déterminé exclusivement par une cheminée. Dans les fours de grillage notamment, qui lancent le plus de fumée, la vitesse du courant d'air est faible en comparaison du courant des fours de fusion ; de sorte qu'il serait moins difficile d'appliquer le principe proposé aux premiers, qu'aux derniers.

Aux usines d'Anglesea, où l'on traite des pyrites, on est depuis longtemps dans l'habitude de recueillir une quantité considérable du soufre dégagé pendant la première période du grillage.

Depuis quelques années, les fabricants de soude grillent des pyrites de fer d'Irlande et d'Espagne, qui renferment une faible proportion de cuivre, pour fabriquer de l'acide sulfurique ; ils revendent aux fondeurs les résidus d'oxyde de fer cuivreux. Il paraît qu'une grande compagnie du nord de l'Angleterre, se propose de construire expressément des fourneaux, pour extraire le cuivre de ces résidus. Si ce procédé réussit au point de vue pécuniaire, il n'est pas douteux que la fabrication de l'acide sulfurique ne devienne le corollaire de la fonte du cuivre. En utilisant ainsi le soufre, le traitement du cuivre serait relativement inoffensif et pourrait s'établir dans des districts où, de crainte de nuire à la végétation, on ne le tolérerait pas maintenant.

En outre, le bénéfice résultant de l'extraction du soufre contre-balancerait, jusqu'à un certain point, les dépenses additionnelles encourues par les frais de transport des minerais dans les usines éloignées de Swansea ou de Liverpool. Les pyrites d'Espagne et d'Irlande (comté de Wicklow) contiennent de 1 à 4 pour 100 de cuivre. Les résidus grillés sont fondus avec l'addition de 1/9 de leur poids de sable et de 1/9 de minerais de cuivre pauvres. La scorie est très-cristalline. Comme la matte et la scorie sont sujettes à être mélangées, l'essai de la matte indique rarement plus de 12 pour 100 de cuivre. (Voir la note à la fin du cuivre.)

Remarques importantes sur le grillage. — Le soufre n'est jamais entièrement expulsé par le grillage : il en reste presque toujours, dans le minerai grillé, plus qu'il ne faut pour former du sous-

sulfure de cuivre avec la totalité du cuivre, et du protosulfure de fer avec une quantité de fer égale en poids à celle du cuivre. Le lecteur est donc prié de faire bien attention aux quatre éléments *essentiels* du minerai : le *cuivre*, le *fer*, le *soufre* et la *silice*; les changements que peuvent subir les autres sulfures, ou toutes les autres matières contenues dans le minerai seront examinés plus tard.

II. *Fonte du minerai grillé.* — Les produits de cette opération consistent en métal brut (*coarse metal*) ou première matte et en *scories* provenant des fours (*ore furnace slag*).

Caractères extérieurs de la première matte ou matte bronze (*coarse metal*). — Elle est friable, et peut facilement se triturer. La cassure d'un fragment de matte est amorphe, compacte, inégale, plus ou moins grenue, généralement bulleuse et d'une couleur d'un brun verdâtre bronzé.

Composition de la matte bronze. — M. Le Play a analysé des échantillons de matte qu'il avait soigneusement recueillis, à diverses périodes de travail, dans un même four ayant constamment marché, avec le même mélange de minerais, pendant quinze jours.

Le mélange de 58 échantillons lui a donné la composition suivante :

Cuivre	33.7
Fer	33.6
Nickel, cobalt, manganèse	1.0
Étain	0.7
Arsenic	0.3
Soufre	29.2
Scorie mélangée mécaniquement	1.1
	100.0

M. Napier a également publié les analyses de six échantillons de matte bronze, obtenus à diverses périodes de la fonte ordinaire ; elles indiquent des variations considérables de composition. On a choisi les deux suivantes, qui contiennent respectivement le minimum et le maximum de cuivre.

	1	2
Cuivre	21.1	39.5
Fer	37.2	37.4
Soufre	45.5	25.0
	99.8	100.9

M. Le Play propose la formule $3\ Cu^2\ S + Fe^2\ S^3, + Fe\ S$, comme représentant la composition de la matte bronze, par la méthode galloise. On suppose que le fer est remplacé partiellement dans le proto-sulfure par d'autres métaux. Mais le cuivre, le fer et le soufre peuvent exister en proportions très-variables dans une matte qui peut néanmoins être homogène partout; il n'y a pas de preuves que la matte soit un composé défini, et non un simple mélange, de deux ou plusieurs composés définis.

Caractères extérieurs des scories stériles (*ore furnace slag*). — Elles se composent généralement d'une croûte dure, friable, compacte, opaque et noire,dans laquelle sont incrustés des fragments de quartz blanc, à angles aigus, à l'aspect porphyroïde. La cassure est inégale et peut çà et là être plus ou moins bulleuse. Elles contiennent fréquemment quelques grenailles de cuivre noir, qui, sur une surface nouvellement cassée, se distinguent facilement à l'œil nu.

Composition des scories. — M. Le Play a déterminé la composition de ces scories en procédant sur un mélange de 58 échantillons préparés de la même façon que l'*échantillon* de matte bronze. Ses analyses ont donné les résultats suivants :

Quartz en mélange		30.5
Silice combinée		30.0
Alumine		2.9
Protoxyde de fer		28.5
Chaux		2.0
Magnésie		0.6
Différents oxydes (étain, manganèse, nickel et cobalt)		1.4
Fluor	1.0	2.1
Calcium	1.1	
Cuivre	0.5	2.0
Fer	0.9	
Soufre	0.6	
		100.00

L'oxygène de la silice combinée est presque double de celui des bases, de sorte que par sa composition cette scorie se rapproche d'un silicate sesquibasique. Suivant cet auteur, cette scorie ne contient jamais la plus petite trace d'oxyde ou d'oxydule de cuivre; le cuivre existe, seulement dispersé mécaniquement, dans la matte. Les recherches multipliées, que le même auteur a faites à ce sujet l'ont, en outre, conduit à découvrir un fait qui avait jusqu'alors échappé à l'attention des métallurgistes, et qui, selon lui, constitue le trait le plus général et le plus essentiel de la théorie de la fonte des minerais de cuivre sulfurés. « Ce fait, qui « s'est reproduit sans une seule exception, pour toutes les scories « des sept groupes principaux des fonderies de cuivre de l'Europe, « peut s'énoncer comme il suit. Si l'on analyse simultanément la « matte provenant de la fonte des minerais de cuivre sulfurés et la « scorie produite en même temps, on reconnaît *que pour une « quantité donnée de cuivre; la scorie tient toujours plus de soufre « que la matte.* » La matte produite pendant une quinzaine, dans « l'un des fours n° 2, tenait en moyenne: cuivre, 0,346 et soufre « 0,298. La scorie produite, en même temps, dans le même four « tenait en moyenne 0,005 de cuivre et 0,006 de soufre. Par con« séquent, la proportion de soufre (pour 1 de cuivre), est:

« Dans la matte..........................	0.86 ou	100 (1)
« Dans la scorie..........................	1.20	140 »

La proportion de cuivre déterminée au laboratoire métallurgique de Londres sur deux échantillons de scories de l'usine d'Hafod, contenait l'un 0,45 pour 100 de cuivre et l'autre 0,61 pour 100 de cuivre.

M. Le Play suppose que l'excès de soufre existe en combinaison avec le fer à l'état de protosulfure « qui est dissous dans la scorie « par l'affinité du silicate de protoxyde de fer, formant un composé « qu'on pourrait appeler *sulfo-silicate de fer*... La présence du « sulfo-silicate de fer dans les scories, provenant de la fusion des

(1) *Op. cit.*, p. 212.

« minerais sulfurés, explique parfaitement l'absence des oxydes « de cuivre, parce que leur existence est incompatible avec celle « du sulfure de fer. L'oxyde de fer, qui d'abord tend à se dissou- « dre par l'action de la silice, est réduit par les deux éléments du « sulfure. Le cuivre métallique formé, se sépare immédiatement « de la scorie, soit pour se déposer lui-même, soit pour se dissoudre « dans la matte. (1) »

La simple inspection de la scorie, due à la fonte du minerai, suffit pour démontrer qu'une portion sensible de la petite quantité de cuivre qu'elle contient, existe à l'état de cuivre brut, et, si probable que cela soit, que tout le métal existe à cet état, nous ne croyons pas pourtant que la chose soit établie. M. Le Play n'a pas démontré davantage que la portion de soufre qui, en contact avec le cuivre présent, excède celui contenu dans le cuivre brut, est combinée avec le fer ; on ne s'explique pas non plus le fait de l'existence d'un composé tel que *le sulfo-silicate de fer*. Admettons, un instant, que la scorie de la fonte des minerais ne contienne pas d'oxyde de cuivre, il n'y aurait aucune difficulté à interpréter ce fait, en se rapportant à la réaction, décrite précédemment, entre l'oxyde de cuivre et le sulfure de fer en présence de la silice (Voir p. 23); car, en supposant qu'une partie de l'oxyde de cuivre existant dans le minerai grillé, se soit combinée avec la silice et ait passé dans la scorie, cependant, comme chaque partie de cette scorie doit avoir été en contact avec un grand excès de sulfure de fer, et comme on peut certainement le conclure de la composition du métal brut, tout le silicate de cuivre qu'elle aurait pu contenir se serait décomposé, en donnant naissance à du sous-sulfure de cuivre et à du silicate de protoxyde de fer. On ne voit donc pas la nécessité de l'hypothèse formulée sur le sulfo-silicate de fer. Mais M. Le Play ajoute qu'un composé tel que le sulfo-silicate de fer offrirait peu d'intérêt aux chimistes (2) ; nous croyons qu'il est dans l'erreur. Il existe un minéral très-intéressant, l'*helvine*, ou grenat té-

(1) *Op. cit.*, p. 213.
(2) *Op. cit.*, p. 213.

traèdre qui a beaucoup attiré l'attention, parce qu'il se compose d'un silicate combiné apparemment avec un sulfure. Il se présente bien cristallisé, et voici, d'après Rammelsberg, sa composition (1):

Soufre	5.7
Silice	33.13
Glucine	11.46
Protoxyde de manganèse	49.12
Protoxyde de fer	4.00
	103.42

On croit que le soufre est combiné, en partie avec le manganèse, en partie avec le fer, mais on n'a pas encore pu constater, d'une manière évidente, si ce minéral offrait une combinaison définie d'un sulfure avec un silicate. Il est certain que beaucoup de minéraux bien cristallisés contiennent une certaine quantité de matière additionnelle, qui se trouve accidentellement en présence, sans pour cela former partie intégrante de leur composition. Certains laitiers des fonderies de fer bien cristallisés, renferment, comme on l'a déjà remarqué, une faible quantité de sulfure, qui y est certainement disséminé mécaniquement, parce que, excepté qu'ils ne contiennent pas de sulfure, l'on trouve dans la nature des minéraux identiques, comme cristallisation et comme composition chimique. D'autres exemples démontreront plus tard que des sulfures existent en petite quantité dans des scories bien cristallisées, composées de silicates définis. Il est possible qu'il y ait erreur à supposer que, dans ce cas, le sulfure soit à l'état non combiné; mais, en l'absence d'autres preuves, il serait prématuré, malgré l'opinion de M. Le Play, de croire à l'existence du sulfosilicate, « sur son action et la lumière nouvelle que ce corps jette sur la métallurgie du cuivre. »

Densité de la matte bronze et de la scorie. — M. Le Play a

(1) *Handbuch der Mineralchemie*, 1860, p. 700.

déterminé, de la manière suivante, la densité de ces matières, réduites en poudre fine :

Densité de la matte tenant 33,7 pour 100 de cuivre...........	4.56
Densité de la scorie tenant 1,5 de matte, et 30,5 de quartz......	3.21

Observations finales. — Ces données analytiques nous apprennent que, dans la fonte des minerais, une grande quantité du fer et la totalité des gangues, dites terreuses, se séparent à l'état de scories; que la totalité du cuivre, sauf la petite proportion qui s'infiltre dans la scorie, est concentrée dans une matte qui contient, en moyenne, autant de cuivre que la pyrite de cuivre pure. Une portion du quartz renfermé dans le minerai, se combine avec le protoxyde de fer, provenant en partie du minerai et en partie de la scorie métallique (*metal slag*), qui est un silicate de protoxyde de fer, contenant une beaucoup plus grande quantité de cet oxyde que la scorie pauvre (*ore furnace slag*), tandis que le reste du quartz est disséminé dans la scorie. L'oxyde de cuivre du minerai grillé est entièrement converti en sous-sulfure qui passe dans la matte. Cette conversion s'effectue par l'action combinée du sulfure de fer et de la silice. L'oxyde de fer se présente dans le minerai grillé à deux états d'oxydation, de protoxyde et de sesquioxyde; il peut y avoir aussi, une quantité notable d'oxyde magnétique. Les sulfures métalliques du minerai grillé contiennent plus de soufre que la matte bronze (*coarse metal*); le soufre doit donc se volatiliser pendant la fusion du minerai. Quand un des oxydes de fer est chauffé avec un excès de soufre, il se produit de l'acide sulfureux et du protosulfure de fer; mais quand on chauffe, soit de l'oxyde magnétique, soit du sesquioxyde de fer, en contact avec de la silice et une proportion de soufre, juste suffisante pour se combiner seulement avec l'oxygène qui excède la quantité nécessaire pour former du protoxyde de fer, on obtient du silicate de cet oxyde. Il est aisé de comprendre par là que le sesquioxyde de fer du minerai grillé se réduit en protoxyde. On a remarqué que durant la fonte, il se dégage de la masse en liquation de l'acide sulfu-

reux avec effervescence. Tout le cuivre de la scorie métallique (*metal slag*) qui forme une partie du lit de fusion est converti en sous-sulfure et passe dans la matte bronze (*coarse metal*) ; car lorsque le silicate de cuivre est chauffé avec un excès de sulfure de fer, ainsi que cela se passe toujours ici, il se forme du silicate de protoxyde de fer et du sous-sulfure de cuivre. On peut expliquer de la même manière l'extraction du cuivre des vieilles briques réfractaires, ou des autres résidus de fours, imprégnés d'oxyde de cuivre.

III. *Grillage de la matte bronze granulée* (*granulated coarse metal*). Il n'y a pas encore, à notre connaissance, d'analyse satisfaisante de ce produit ; M. Le Play a trouvé que le soufre était réduit par le grillage, de 29,5 à 16,4 pour 100 dans la matte bronze, composée de :

Cuivre	33.7
Fer	34.2
Métaux divers	1.5
Soufre	29.5
Scorie mélangée mécaniquement	1.1
	100.0

De cette proportion de soufre, il conclut que la composition approximative d'une matte bronze grillée, est aux environs de la suivante :

Cuivre	34.6
Fer	35.1
Divers métaux	1.5
Soufre	16.4
Oxygène	11.3
Scorie mélangée mécaniquement	1.1
	100.0

Matte-bronze intacte	54.9
Oxyde de cuivre	19.5
Sesquioxyde de fer	22.5
Oxydes divers	2.0
Scorie, mélangée mécaniquement	1.1
	100.0

Ce produit ne paraît pas avoir été analysé, et il est impossible d'en déterminer la composition par le dosage seul du soufre. On peut, en effet, regarder comme certain que la composition assignée n'est pas exacte ; car tant qu'une quantité considérable de la matte

bronze ne change pas, les oxydes de cuivre et de fer ne peuvent pas exister à l'état d'oxydation supposée.

Selon M. Napier, les analyses suivantes représentent une bonne moyenne des résultats du grillage de la matte bronze.

	Avant grillage.	Après grillage.
Cuivre	32	33
Fer	36	36
Soufre	25	13
Oxygène		11
Matière insoluble	7	7
	100	100

De telles analyses ne satisferont pas plus un docimaste expérimenté que les déductions de M. Le Play. Il est cependant certain qu'une quantité considérable de soufre se dégage, pendant le grillage, à l'état d'acide sulfureux et d'acide sulfurique.

IV. *Fonte de la matte bronze granulée et grillée.* — Dans cette opération, la composition des mattes variera avec la proportion d'oxyde de cuivre contenue dans les matières ajoutées à la matte bronze granulée et grillée. C'est seulement lorsqu'on ajoute avec les scories de rôtissage et d'affinage (*roaster and refinery slags*), une quantité suffisante de minerais contenant de l'oxyde de cuivre, comme les carbonates d'Australie et de l'oxyde rouge, que la matte passe à l'état de *matte blanche* (*white metal*).

Matte blanche (*white metal*). — Sa cassure est inégale, grenue et plus ou moins cristalline; sa couleur est d'un gris bleu foncé avec un faible éclat métallique

M. Le Play a donné l'analyse d'un échantillon choisi de cette matte:

Cuivre	77.4
Fer	0.7
Nickel, cobalt, manganèse	traces
Étain, arsenic	0.1
Soufre	21.0
Scorie mélangée mécaniquement, sable	0.3
	99.5

Il était exempt de cavités, et avait une densité de 5,70. M. Le Play a trouvé qu'un échantillon moyen résultant de nombreuses variétés de *matte blanche* recueillies pendant une quinzaine, contenait 73,2 pour 100 de cuivre. On voit par cette analyse que la *matte blanche* se rapproche beaucoup par sa composition du sous-sulfure de cuivre. Toutefois, la proportion du soufre, déduction faite de la quantité maximum qui peut se combiner avec le fer et d'autres métaux, est sensiblement plus grande que celle du sous-sulfure, mais il est possible qu'à cet égard l'analyse soit inexacte.

Scorie. — Cette scorie ressemble à quelques-uns des laitiers obtenus dans la fabrication du fer. Elle est fragile, compacte, et parfois très-cristalline. Sa cassure présente les caractères suivants : plus ou moins inégale, plus ou moins conchoïde, grenue avec des indices nets d'une structure cristalline; elle présente çà et là, à la surface supérieure, de petites cavités rondes produites évidemment par les gaz ; sa couleur, fraîchement cassée, est d'un gris bleu foncé ; elle paraît sur divers points quelque peu irisée, les teintes variant du gris bleu au jaune; son éclat est presque métallique; on peut y voir, surtout près du culot, de petites grenailles de matte, qu'on distingue aisément de la scorie environnante, par leur couleur gris-bleu plus claire et leur lustre métallique. L'analyse suivante est de M. Le Play :

Silice		33.8
Alumine		1.5
Protoxyde de fer		56.0
Oxydule de cuivre		0.9
Divers oxydes		2.1
Chaux		1.4
Magnésie		1.4
Matte mélangée mécaniquement	Cuivre	0.3
	Fer	2.9
	Soufre	0.8
		100.0

Cet auteur dit, que dans ce qu'il appelle *scories riches*, l'oxydule de cuivre s'élève à 2,7 pour 100. Un spécimen de *scorie métal-*

lique (métal slag) que nous nous sommes procuré aux usines d'Hafod ne contenait pas moins de 1,83 pour 100 de cuivre.

On peut considérer *la matte blanche* comme de la *matte bronze (coarse metal)* privée de sa presque totalité de sulfure de fer. Le même résultat serait atteint directement, en chauffant ensemble la *matte bronze*, de l'oxyde de cuivre et de la silice intimement mélangés dans des proportions telles, que l'oxygène de l'oxyde de cuivre soit suffisant pour convertir le fer de la *matte bronze* en protoxyde, et que la silice suffise pour se combiner avec le protoxyde ainsi formé et produire une scorie aisément fusible. Les formules suivantes expriment exactement les réactions :

$$FeS + Cu^2O + xSiO^3 = Cu^2S + FeO,xSiO^3$$
$$2FeS + 2CuO + xSiO^3 = Cu^2S + S + 2FeO,xSiO^3$$

Dans le grillage de la *matte bronze granulée*, une certaine quantité de soufre s'est dégagée et a été remplacée par une proportion équivalente d'oxygène, ou, en d'autres termes, on a obtenu un produit essentiellement composé de cuivre, de fer, de soufre et d'oxygène. On a aussi ajouté de l'oxyde de cuivre (Cu^2O et CuO) en introduisant dans le four des scories de *rôtissage* et d'*affinage* et des minerais contenant du carbonate de cuivre. Mais la *matte granulée et grillée*, les deux scories mentionnées ci-dessus et probablement le minerai, contenaient de l'oxyde de fer. La présence de cet oxyde ne doit pas influer sur le résultat. Dans les scories, l'oxyde de fer est déjà en combinaison avec la silice et y reste; si on se reporte à l'analyse de la *matte granulée et grillée*, on trouvera qu'il y entre plus de soufre qu'il n'en faut pour former du sous-sulfure de cuivre avec le cuivre présent et se combiner avec l'excès d'oxygène pour former, au-delà de la quantité nécessaire, du protoyde de fer avec le fer libre; il n'est alors pas difficile de comprendre comment tout le sesquioxyde de fer est réduit en protoxyde. Il y a donc lieu d'examiner seulement et de quelle manière les proportions du cuivre, du fer, du soufre et d'oxygène qui peuvent exister dans les diverses matières introduites dans le four, — sans s'inquiéter, pour

bien comprendre les réactions métallurgiques qui se manifestent dans la production de la *matte blanche*, — ces éléments sont combinés. La silice nécessaire pour se combiner avec le protoxyde de fer, peut provenir non-seulement des scories ajoutées, mais encore du minerai et des matériaux qui entrent dans la construction du four.

Il ne conviendrait pas, lors même que la chose serait praticable, de tenter en grand le mélange intime des diverses matières indiquées pour composer le lit de fusion. Cette méthode serait désavantageuse, d'abord au point de vue de la dépense et peut-être aussi à d'autres égards. Premièrement, la sole du four exposée pendant un temps considérable à l'action des oxydes de cuivre et de fer, se corroderait fortement, tandis qu'avec le système actuel, le régule qui se trouve dans la matte bronze *granulée et grillée* se liquéfie rapidement et s'écoule sur le fond de sable du four, qui se trouve ainsi protégé de l'action corrosive; en second lieu, du cuivre métallique pourra se séparer de la scorie, ce qu'il faut éviter dans cette période de la fonte, parce que le cuivre ainsi réduit, par des raisons qui seront expliquées plus tard, serait très-impur (1). (Voir le procédé suivi pour le cuivre *best selected*) Mais ce résultat se présenterait aussi dans la méthode usuelle, si on venait à introduire dans le fourneau un excès considérable d'oxyde de cuivre. M. Le Play s'en rapporte, sur des questions de cette nature, à la sagacité des ouvriers, avec plus de facilité que ne seraient disposés à le faire, croyons-nous, beaucoup de fondeurs expérimentés de ce pays.

Dans la première période de cette opération, il se forme un régule qui contient beaucoup moins de cuivre que la *matte blanche*, et il faut un temps considérable pour liquéfier entièrement la matière dont la surface est couverte à un degré plus ou moins grand. Cette matière, comme nous l'avons vu, est riche en oxyde de cuivre combiné en grande partie avec la silice. Une réaction réci-

(1) Le Play. *Op. cit.* p. 260.

proque s'établit entre les éléments de ce silicate de cuivre, et ceux du sulfure de fer du régule; ce dernier s'enrichit par là d'une addition de sous-sulfure de cuivre, et le cuivre qui provient de la scorie superposée et du minerai, se trouve privé à un degré correspondant de sulfure de fer. M. Le Play fait à cette occasion les remarques suivantes : — « L'oxyde de cuivre agit surtout sur les « sulfures de fer et de cuivre, en produisant du cuivre métallique, « du protoxyde de fer et de l'acide sulfureux. Les sulfures non dé- « composés n'étant pas complétement saturés de métaux, dis- « solvent le cuivre; ils se rassemblent peu à peu au fond de la « sole, et ce phénomène continue, tant qu'il reste dans le lit de « fusion des sulfures et des oxydes non fondus..... (1) » Mais les seuls sulfures dont il puisse être question, sont le sous-sulfure de cuivre et le protosulfure de fer, et ils n'ont pas, que nous sachions, le pouvoir de dissoudre séparément le cuivre métallique, bien que, combinés, ils puissent, à un degré limité, jouir de cette faculté.

On ne peut admettre que les proportions des diverses matières qui entrent dans la charge d'un four, soient assez bien calculées pour produire une matte qui se rapproche autant de la composition du sous-sulfure de cuivre que l'échantillon de *matte blanche*, dont l'analyse a été donnée. Si les composés oxydés de cuivre font défaut, par suite, par exemple, de l'épuisement des minerais contenant des carbonates et de l'oxyde de cuivre, la matte contiendra une quantité considérable de fer et constituera ce qu'on appelle, à cause de sa couleur bleuâtre, la matte bleue *(blue metal)*. Au contraire, si ces composés sont en excès, une partie du cuivre sera réduit, et on obtiendra une matte semblable par sa composition, sa couleur et sa cassure à la matte blanche, mais qui, refroidie, présente à sa surface supérieure de nombreuses petites excroissances rondes, comme des bulles, qui l'ont fait appeler *pimple métal*. La matte blanche passe insensiblement à la matte bleue,

(1) *Op. cit.* p 256.

suivant que la proportion de fer augmente, et entre les deux il n'y a pas de ligne de démarcation.

Matte bleue. — Elle est fragile, à cassure inégale. La couleur de la cassure se modifie avec la température à laquelle elle est produite. Cassée à chaud, elle a une belle couleur d'un bleu violacé foncé, qui rappelle certains minerais panachés; mais à froid, elle a une teinte d'un rouge bronze foncé, qu'il est difficile de décrire d'une manière bien exacte; son éclat est très-sensiblement métallique. En examinant, avec une bonne loupe, la cassure fraîche d'un échantillon caractéristique, oomme celui qui vient d'être décrit, on la voit parsemée de parcelles brillantes, métalliques, ressemblant à du cuivre; sa couleur particulière semble résulter del'effet combiné de ces particules et de la matrice bleue de la matte où elles sont incrustées.

M. Le Play a donné l'analyse d'un mélange de toutes les variétés de mattes bleues produites, pendant une semaine, dans un four consacré à cette fonte; en voici le résultat :

Cuivre	56.7
Fer	16.3
Nickel, avec traces de manganèse	1.6
Étain, avec traces d'arsenic	1.2
Soufre	23.0
Scorie mêlée mécaniquement	0.5
	99.3

Des diverses analyses de *matte bleue*, publiées par M. Napier, l'une d'elles est à peu près semblable à celle de M. Le Play.

Scorie. — Il n'y a rien de caractéristique dans la scorie qui accompagne la *matte bleue;* on peut la considérer, à tous égards, comme identique à celle de la *matte blanche*, dont l'analyse a été donnée. On doit s'attendre à ce que plus la matte est riche en fer, moins la scorie contient de cuivre.

Dans l'analyse précédente, la quantité de soufre nécessaire pour former du sous-sulfure de cuivre et du protosulfure de fer avec le cuivre et le fer libre, est de 23,64, de sorte qu'il manque 0,64

outre la quantité nécessaire aux différents métaux qui existaient à l'état de sulfures. Ce déficit s'expliquerait aisément par ce fait, qu'il y a généralement du cuivre métallique dans la *matte bleue*. Le cuivre est disséminé, quelquefois, dans la masse compacte de la scorie, en particules très-fines et anguleuses, mais *jamais en grenailles rondes;* elles ne se voient très-distinctement qu'à la loupe. Quelquefois il tapisse les parois de petites cavités sous forme de filaments soyeux ou de petites aiguilles, ou encore de cheveux déliés à couleurs vives; M. Le Play a très-bien décrit ces divers aspects (1).

Maintenant, comme cet observateur le fait remarquer, il paraît singulier que le cuivre métallique se présente régulièrement dans la *matte bleue*, tandis qu'il n'apparaît jamais qu'exceptionnellement dans la *matte blanche,* quoique la *matte bleue* soit l'intermédiaire nécessaire entre la *matte bronze* et la *matte blanche,* et qu'on ne voie pas de cuivre métallique se séparer, jusqu'à l'opération qui suit la fonte dans laquelle se produit la *matte blanche*. On serait tenté de conclure que, si le cuivre existe à l'état libre dans la *matte bleue*, il devrait exister *à fortiori*, même en plus grande proportion, dans la *matte blanche*. S'il y avait eu du cuivre à l'état libre dans le bain métallique, il y a toute raison de supposer, qu'il aurait pris la forme de globules et serait tombé plus ou moins au fond du bain. D'un autre côté, il est difficile de comprendre comment le cuivre, qu'on voit libre dans un morceau de matte solide, aurait existé à l'état combiné dans la matte liquide, parce que la quantité de soufre accusée par l'analyse ne suffit pas pour convertir le cuivre en sous-sulfure, et le fer en protosulfure. Mais le fait suivant, rapporté par Plattner, tend à aplanir cette difficulté. Une matte de cuivre d'une couleur bleue foncée et composée de x $Cu^2S + FeS$, peut, dans la liquéfaction, prendre une faible quantité additionnelle de cuivre métallique, qui, à cause de la rapidité avec laquelle se solidifie postérieurement la matte, ne se sépare pas; c'est ce qui donne une couleur grise à la cassure, finement

(1) *Op. cit.* p. 272

grenue, de lamatte. Quand la matte, ainsi enrichie de cuivre, est fondue, et qu'on la laisse refroidir lentement dans un creuset, sa cassure reprend la couleur primitive de noir bleuâtre, et présente çà et là des cavités parsemées de petites aspérités de cuivre métallique. Plattner croit que cet effet est dû à l'action du protosulfure de fer, Fe S, qui, pendant la fonte de la matte, restitue une partie de son soufre au cuivre métallique, formant ainsi du sous-sulfure de cuivre et du sous-sulfure de fer Fe^2S. Quand ce sous-sulfure de fer est maintenu liquide à une certaine température, et qu'on le fait ensuite rapidement solidifier, il ne subit aucun changement; mais si, au contraire, on le laisse refroidir lentement, il arrive que, par suite de l'affinité du sous-sulfure de cuivre pour le protosulfure de fer, le sous-sulfure de fer se convertit de nouveau en protosulfure, aux dépens du soufre d'une partie du sous-sulfure de cuivre, et avec la séparation d'une portion équivalente de cuivre métallique. Pendant le refroidissement, la matte se contracte considérablement, et comme la solidification procède de dehors en dedans, il se forme à l'intérieur des cavités où se projette le cuivre libre. Ces cavités internes sont dues moins à l'échappement des gaz ou des vapeurs, qu'à la cause qui vient d'être citée (1).

Un jeu d'affinité, à peu près analogue, semble se révéler, à différentes températures, entre les oxydes de cuivre et de fer en combinaison avec la silice. Nous possédons un échantillon de verre d'un vert pâle (silicate de soude et de chaux), qui contient du cuivre et du fer. Quand on chauffe ce verre, jusqu'à ce qu'il se ramollisse et entre en fusion, et qu'on le laisse ensuite se refroidir *rapidement*, sa couleur ne change pas; mais au contraire, lorsqu'après avoir été ainsi chauffé, il se refroidit *lentement*, ou si on le réchauffe doucement, il acquiert à froid une couleur rouge intense, pareille à celle communiquée au verre par l'oxydule de cuivre. Le verre devenu rouge, fortement réchauffé, puis rapidement refroidi, reprend sa couleur verte primitive. Ce

(1) *Berg. u. Hüttenm. Zeitung.* 1855, p. 143.

changement de couleur peut se répéter plusieurs fois. Cette expérience est facile à faire en chauffant le verre en dehors de la flamme d'un chalumeau; autant qu'il est permis d'en juger, ce phénomène est indépendant de toute action extérieure oxydante ou réductrice. L'oxydule de cuivre a un pouvoir colorant plus grand qu'une proportion équivalente d'oxyde; car le verre dont la surface contient de l'oxyde de cuivre, à peine en quantité suffisante pour lui communiquer une teinte d'un bleu verdâtre à peine perceptible, devient d'un rouge éclatant dès qu'il est chauffé dans un gaz réducteur. On peut expliquer ces phénomènes de de la manière suivante : l'oxyde de cuivre seul existe à une haute température, en mélange avec un peu de protoxyde de fer, tandis qu'à une basse température il est converti en oxydule, avec formation d'une proportion équivalente de sesquioxyde de fer, qui n'a, relativement au protoxyde de fer, qu'un faible pouvoir colorant.

Les expériences suivantes ont été entreprises dans le but de rechercher dans quelles conditions la séparation du cuivre métallique s'opère dans la *matte bleue.*

1. Un échantillon caractéristique de matte bleue, dans lequel le cuivre métallique était disséminé en parcelles minimes, fut fondu au rouge vif, avec du charbon de bois, dans un très-petit creuset d'argile couvert; le creuset fut plongé immédiatement, à sa sortie du fourneau, dans l'eau froide, de façon à faire refroidir avec la plus grande rapidité possible la matte fondue. L'action de l'eau occasionna le dégagement d'un peu d'hydrogène sulfuré; la matte avait été complétement fondue. On remarquait à la surface du culot, là où il avait été en contact avec le creuset, de nombreuses cavités circulaires, produites évidemment par des bulles de gaz. La couleur dominante du culot à la surface, était d'un rouge de cuivre terne, due à des particules extrêmement ténues, ou pour ainsi dire, à de la poussière de cuivre, car on développait instantanément l'éclat métallique caractéristique et la couleur du cuivre en y passant la pointe d'un couteau. En tenant

la matte obliquement à la hauteur de l'œil, le dépôt rouge de cuivre présentait un aspect velouté. Le culot était friable, se brisant facilement dans la direction des fissures qui paraissent avoir été causées par son refroidissement rapide dans l'eau. La cassure était inégale et plus ou moins conchoïde. On remarquait près des bords quelques cavités sphériques assez larges, mais la masse était généralement compacte, excepté dans la portion centrale où la cassure était striée, comme si de petites cavités s'étaient produites durant la solidification par retrait. La poussière de cuivre rouge était perceptible à l'œil nu sur une étendue plus ou moins grande de la cassure et très-abondante sur les bords. En regardant la surface des fragments placés à *angles droits* par rapport au rayon visuel, la couleur était d'un gris bleuâtre foncé, avec un éclat vitreux net; mais en regardant la surface des mêmes fragments placés *obliquement*, la couleur rouge de cuivre devint plus ou moins perceptible. En examinant différents fragments avec un microscope simple, on observa des particules qui ressemblaient à du cuivre, là où on n'en découvrait pas à l'œil nu.

2. On fit fondre avec du charbon de bois, dans un petit creuset d'argile couvert, chauffé au rouge vif, un autre morceau de la même matte bleue, et on laissa le creuset se refroidir à l'air. La matte était parfaitement fondue. A la surface externe, qui avait été en contact avec le creuset, se trouvaient de nombreuses petites cavités sphériques, déterminées évidemment par des bulles de gaz; quelques-unes d'elles, mises à découvert en détachant les morceaux adhérents du creuset, étaient complétement tapissées à l'intérieur de filaments de cuivre dirigés vers le centre ; d'autres contenaient seulement quelques petites dentelures de cuivre; d'autres enfin n'en contenaient point. La partie extérieure de quelques-unes de ces cavités était formée par la matière du creuset; celles qui étaient garnies de cuivre, vues au microscope, offraient un magnifique aspect. La couleur dominante de tout le culot, excepté au sommet, était d'un gris bleuâtre foncé, mélangé de rouge. Le rouge moins intense était dû à des particules métalliques mieux carac-

térisées et plus distinctes que dans la première expérience. La partie supérieure du culot était terne et couverte de petites parcelles de cuivre, anguleuses, d'un aspect cristallin et légèrement en saillie. La cassure était assez unie, moins conchoïde et moins vitreuse que dans l'expérience n° 1 ; sa couleur était d'un gris purpurin foncé, avec reflet rougeâtre. La teinte change un peu avec la direction sous laquelle on regarde la surface ; on apercevait avec la loupe ou le microscope, de petites particules anguleuses ressemblant à du cuivre, reparties également sur toute la surface.

3. On fondit un autre morceau de la même matte bleue dans un creuset d'argile couvert, renfermé dans un autre creuset et entouré de poudre d'anthracite. La fusion s'opéra au rouge vif et on laissa le tout refroidir dans le fourneau jusqu'au lendemain matin. Le culot était bien fondu ; le haut était terne et concave ; avec une bonne loupe, on ne pouvait y découvrir aucune particule de cuivre. La partie en contact avec le creuset, présentait à peu près les mêmes apparences que dans l'expérience n° 2. On remarquait plusieurs petites cavités sphériques, tapissées de filaments de cuivre. La cassure ressemblait à celle du culot de l'expérience n° 2, excepté qu'elle avait une couleur gris bleuâtre foncé sans la nuance rouge qu'on voyait sur l'autre. Quand on comparait les deux échantillons côte à côte, la différence de teinte était très-marquée. En examinant la cassure au microscope, on observait partout de petites parcelles anguleuses, semblables à du cuivre.

4. Du sous-sulfure de cuivre préparé en chauffant et en faisant fondre ensemble du cuivre *best selected* et du soufre, triturés bien intimement avec du sulfure de fer contenant 29, 9 pour 100 de soufre (1) et obtenu en chauffant une feuille mince de tôle avec du soufre. La proportion était dans le rapport de 7 à 3. On tritura 38^{gr}. 864 de ce mélange avec 7^{gr}. 773 de poudre de cuivre

(1) Ce sulfure renfermait 6,46 pour 100 de souffre de moins que le protosulfure de fer.

(obtenue par la réduction de l'oxyde de cuivre dans un courant d'hydrogène) et on chauffa au rouge vif, dans un creuset d'argile couvert, renfermé dans un autre creuset également couvert, en remplissant l'espace libre entre les deux creusets de poudre d'anthracite, de manière à couvrir complétement le couvercle du creuset intérieur. Le culot était bien fondu; sa surface externe présentait des dépressions ou des cavités sphériques, quelques-unes très-petites et d'autres aussi grandes que la tête d'une épingle ordinaire, dont la plupart étaient remplies de filaments de cuivre. Sur la cassure apparaissaient de petites parcelles anguleuses, ou de petites lamelles de cuivre métallique; mais la portion centrale où des vides paraissaient avoir été causés par le retrait dû au refroidissement, se composait en apparence d'une matte cristallisée, mélangée de cuivre fibreux en assez grande quantité pour communiquer à la masse une couleur rouge de cuivre. On n'a pu y découvrir aucunes traces de grenailles de cuivre, pas même au fond du culot.

5. L'expérience n° 4 fut répétée en traitant 32gr. 386 du mélange avec 3gr. 239 de poudre de cuivre. Le régule était bien fondu. La cassure présentait de belles nuances rouge cuivre ou gris bleuâtre. Avec une loupe ou un microscope, on remarquait sur toute la surface de petites parcelles anguleuses ressemblant à du cuivre. La surface externe du culot présentait des caractères similaires à ceux de l'expérience n° 4. On n'a pu y découvrir, pas même au fond, aucune parcelle de cuivre.

6. L'expérience n° 4 fut répétée avec 32gr. 386 du mélange, sans addition de cuivre métallique. Le produit était bien fondu. Les caractères de la surface extérieure et de la cassure étaient en tous points semblables à ceux de l'essai précédent et, autant qu'il était permis d'en juger à l'œil nu, la quantité de cuivre disséminé paraissait tout aussi considérable que dans l'expérience n° 5.

7. Un mélange composé de 16gr. 193 du mélange employé dans l'expérience n° 4 et de 16gr. 193 de sous-sulfure de cuivre, fut chauffé dans un creuset d'argile renfermé dans un autre conte-

nant de la poudre d'anthracite. Le culot était bien fondu. La surface du culot, excepté au sommet, était parsemée de petites concrétions globulaires de filaments de cuivre, qui paraissaient avoir été déposées dans l'intérieur des cavités. Ces cavités, garnies de cuivre ou de concrétions, observées dans les culots précédemment décrits, sont beaucoup plus nombreuses sur les côtés. Au fond du culot se trouvaient de nombreuses petites cavités, vides ou contenant seulement quelques parcelles de cuivre formant saillie; par places, la cassure était inégale et conchoïde; elle présentait de magnifiques reflets pourprés bleuâtres et de bronze cuivré; on y voyait partout de petites parcelles anguleuses semblables à du cuivre. Enfin, il y avait absence complète de grenailles de cuivre métallique.

8. Le mélange employé dans l'expérience n° 4, fut trituré avec un grand excès de soufre, et chauffé au rouge vif simplement dans un creuset d'argile couvert, placé dans un moufle, sans être protégé par du charbon de bois ou de la poudre d'anthracite. Le produit était bien fondu. A la surface se trouvaient de nombreuses cavités sphériques, mais on n'y voyait pas de traces de cuivre métallique. La cassure était inégale, d'une couleur bronze rougeâtre, nuancée de gris de purpurin foncé avec reflet métallique; il y avait près du centre une cavité considérable, garnie d'une matte d'un gris foncé, à cristallisation nette. La masse paraissait consister en un mélange de deux espèces de matte, distinguées par les couleurs mentionnées. A l'œil nu et même avec une loupe ordinaire, on ne pouvait découvrir la présence du cuivre métallique; mais au microscope la masse entière paraissait comme infiltrée de cuivre en parcelles très-ténues. La couleur bronze est évidemment due au cuivre ainsi finement disséminé.

9. Un mélange composé de 19^{gr}. 432 de sous-sulfure de cuivre et de 8^{gr}. 809 de pyrites de fer de South-Wheal Frances, fut chauffé de la même manière que dans l'expérience n° 4. Le produit était bien fondu; on n'apercevait pas de cuivre métallique à la surface. La cassure était inégale; la couleur de bronze cuivré

ressemblait à celle du bouton recueilli dans l'expérience n° 8, mais elle était plus riche et d'un éclat métallique plus vif; cette belle couleur était uniforme par places, mais presque partout la surface était nuancée d'un mélange de cette couleur et de gris bleuâtre foncé. On remarquait au microscope des particules légères de cuivre, disséminées dans toute la masse; cet examen prouvait que la couleur de bronze était entièrement causée, comme dans l'expérience précédente, par du cuivre métallique.

10. Une portion du sous-sulfure employé dans les expériences précédentes, fut chauffée seule dans un creuset d'argile couvert, renfermé ainsi que dans l'expérience n° 4, dans un autre creuset garni de poudre d'anthracite. Le produit était bien fondu; la cassure était quelque peu inégale et conchoïde. On voyait des cavités sur la surface extérieure et quelques-unes à l'intérieur; dans toutes on observait des parcelles ressemblant à du cuivre; elles étaient isolées, anguleuses et d'un aspect cristallin.

11. On mélangea un peu du même sous-sulfure avec un grand excès de soufre, et on chauffa comme dans l'expérience précédente. Le culot était parfaitement fondu. On observait des parcelles métalliques anguleuses au sommet, de même que sur les parois du culot en contact avec le creuset. La cassure était unie, d'un éclat presque vitreux et quelque peu conchoïde; la couleur était gris foncé, comme celle du sous-sulfure de cuivre; une seule cavité existait dans la cassure et on y observait des particules anguleuses de cuivre métallique, mais nulle autre part on n'en put découvrir de traces.

12. Un mélange de 32^{gr}, 386 de sous-sulfure de cuivre en poudre et de 6^{gr}, 477 de rognures de cuivre fut exposé, dans un creuset d'argile couvert, à une forte chaleur, pendant environ deux heures. On sortit alors le creuset, on le fit refroidir aussi rapidement que possible et on le brisa. Au fond était un culot de cuivre pesant 4^{gr}, 404. On ne découvrit pas de cuivre métallique dans le sous-sulfure, qui avait conservé son aspect ordinaire et n'était pas du tout cristallisé.

13. L'expérience précédente fut répétée en laissant le creuset se refroidir dans le moufle, pendant la nuit. On trouva au fond un culot de cuivre pesant 4^{gr}, 987. On observait çà et là sur la surface du culot, des parcelles de cuivre, mais non en forme de mousse; le sommet était couvert de petites proéminences qui paraissaient dues à l'échappement de matières gazeuses. La cassure du sous-sulfure était cristalline.

14. De la grenaille de cuivre *best selected* fut fondue avec un grand excès de soufre dans un creuset de Cornouailles. Ce mélange fut bien brassé avec un morceau de bois, puis couvert avec du charbon et refroidi lentement dans le creuset qu'on avait retiré hors du fourneau ; on prit des soins particuliers pour éviter la présence du fer. Après refroidissement complet, on détacha du creuset un culot de sous-sulfure de cuivre bien fondu, de 0^{m},076 de diamètre au sommet et de 0^{m},063 de profondeur au centre; il pesait 823^{gr},264 y compris un bouton de cuivre au fond, pesant 50^{gr},198. Le culot fut brisé presque verticalement par le milieu, où l'on découvrit plusieurs cavités qui avaient de 0^{m},006 à 0^{m},009 de diamètre et se trouvaient pour la plupart dans la moitié supérieure de la partie cassée. On remarquait d'autres cavités plus petites ; dans plusieurs, soit grandes, soit petites, se trouvaient des aspérités et des filaments de cuivre ; mais nulle part dans la masse on n'apercevait de grains de cuivre. La cassure fraîche avait la couleur gris bleuâtre foncée, caractéristique du sous-sulfure de cuivre; mais, après avoir été exposée à l'air, elle acquérait, çà et là, une riche teinte bleue. Le cuivre, au bas du bouton, était cassant, quelque peu bulleux, d'une couleur rouge grisâtre, ressemblant beaucoup à celle des cassures de quelques-uns des échantillons de régule obtenus dans les expériences précédentes.

Les trois dernières expériences sembleraient indiquer, que le sous-sulfure de cuivre seul, possède la propriété de fixer pendant la fusion une petite quantité de cuivre, qui devient libre de nouveau pendant la solidification. Mais comme le cuivre n'y était pas

uniformément disséminé, en particules minimes, dans toute la masse; comme d'ailleurs, le cuivre découvert sur les cassures était en trop petite quantité et confiné entièrement dans les cavités existantes, on ne pourrait pas justifier une conclusion positive. La présence du cuivre, dans ces cavités, peut dépendre de l'action de la matière gazeuse, mais on ignore encore quelle est cette matière et comment les réactions se passent.

Pour expliquer la présence du cuivre métallique dans la *matte bleue*, M. Le Play a proposé une théorie qui, assure-t-il, « explique tous les faits particuliers à la méthode de fonte du pays « de Galles et qui, en outre, jette un grand jour sur une multitude d'opérations propres aux usines à cuivre du continent « européen (1). » Il est évident, d'après ce langage, qu'il regarde cette théorie comme très-originale et très-importante. Pour qu'il ne puisse y avoir de malentendu à ce sujet, nous citerons textuellement les considérations développées par cet auteur et les preuves qu'il invoque en leur faveur.

« Le cuivre métallique, dont la présence caractérise les *mattes* « *bleue et rouge*, ne se dépose pas pendant la fonte même; c'est « un produit postérieur qui ne se forme que quand les matières « sont déjà extraites du fourneau. Lorsque, après la coulée, la matte « et la scorie se sont superposées dans la rigole destinée à les re- « cevoir, ces deux matières continuent pendant quelque temps à « réagir comme elles le faisaient dans l'intérieur du four et à « faire échange des deux métaux (cuivre et fer). Mais les affinités « se modifient peu à peu par le refroidissement progressif des deux « substances réagissantes. Il arrive un moment où la matte, par- « faitement fluide encore, tombe à la température où le cuivre « tend à prendre l'état solide; dès ce moment la réaction devient « simple, de double qu'elle était; le fer de la matte se combine « avec l'oxygène de l'oxyde cuivreux; mais le cuivre mis en li- « berté, au lieu de se combiner avec le soufre précédemment

(1) *Op. cit.* page 272.

« combiné au fer, se dépose en quelque sorte à l'état moléculaire,
« la température n'étant plus assez élevée ni pour forcer le cuivre
« à se combiner avec la matte, ni pour le réunir en globules dé-
« cidément fondus. Le phénomène se produit donc dans cette
« époque de refroidissement de la coulée, où la matte et la scorie
« conservent encore l'état fluide à leur surface de contact, et où la
« température de la matte est déjà voisine du terme où le cuivre
« se solidifie (1). »

Les arguments invoqués par M. Le Play à l'appui de cette théorie sont ceux-ci :

1. Si le cuivre métallique qui caractérise les mattes *bleues* ou *rouges* était déjà formé dans le four, avant le moment de la coulée, on ne concevrait pas, qu'à la chaleur blanche qui règne dans le four, le métal conservât l'état pulvérulent ou filiforme qu'on observe dans la matte refroidie, et qu'il ne se réunît pas en masse à la partie inférieure du bain.

2. Quand on fait couler dans un réservoir particulier et sans mélange de scories, une partie de la même matte qui, dans la coulée principale, se chargeait d'une grande quantité de cuivre, il arrive que cette première partie en est complétement dépourvue, d'où il est démontré qu'un refroidissement graduel, au contact de la scorie, est la condition première du dépôt cuivreux.

3. Ayant remarqué que des *mattes bleues*, identiques par leurs caractères extérieurs, se chargeaient de quantités très-inégales de cuivre métallique, il a supposé que cette circonstance devait être attribuée à une variation dans la proportion de l'oxydule (oxyde cuivreux) dissous dans le silicate. Si cette théorie est exacte, il doit arriver, en effet, que dans une matte contenant la même quantité de sulfure ferreux, elle doit produire d'autant plus de cuivre métallique que la scorie est plus chargée d'oxydule. Cette présomption a été confirmée ultérieurement par l'analyse.

4. M. Le Play a cru pouvoir stimuler à volonté la production

(1) *Op. cit.* page 274.

du cuivre métallique, en un point déterminé de la matte, après la coulée, en introduisant, soit du sulfure de fer dans une *matte très-blanche*, soit de l'oxydule dans une scorie qui ne contenait que peu de cet oxyde. Des expériences de ce genre, souvent répétées, ont toujours répondu à son attente.

5. Au milieu de la rigole de coulée destinée à recevoir le contenu du fourneau, il fit pratiquer un bassin circulaire en forme de calotte, de $0^m,60$ de diamètre et de $0^m,25$ de profondeur au centre, vers lequel cette profondeur allait progressivement en diminuant sur le bord. Ce bassin, en communication avec le reste de la rigole, se trouvait rempli complétement de matte, puis recouvert d'une masse de scories ayant $0^m,25$ d'épaisseur environ; dès que la coulée était achevée, il introduisait en un point de la matte bleue, suivant la nature des matières sur lesquelles il opérait, une dose plus ou moins forte de *matte bronze* très-ferreuse et une dose équivalente de silicate d'oxydule, dans la région correspondante de la scorie. Aussitôt que la pellicule supérieure de cette scorie était solidifiée, il projetait, à la surface, du charbon pulvérulent et une masse considérable de sable, pour préserver les matières fondues de toute cause d'un refroidissement subit. Dans l'un de ces essais, au contact de la matte et de la scorie, il se présenta à l'observateur une vaste géode, d'une capacité d'au moins 200 centimètres cubes, entièrement remplie de cuivre groupé en fils extrêmement déliés, irisés des plus vives couleurs et possédant presque le même degré de flexibilité que des fils de matières organiques. L'ensemble de ce dépôt avait à peu près la consistance d'une grosse masse d'étoupes. L'analyse, dont voici le résultat, prouve que ces fils se composent de cuivre presque pur :

Cuivre (obtenu par la voie sèche)........	98.2
Fer....................................	0.4
Nickel.................................	0.6
Sable et charbon mélangés..............	0.2
	99.4

Discutons attentivement la valeur de cette théorie.

1. Un fait certain, c'est que la *matte bleue*, très-imprégnée de cuivre métallique, peut être refondue à une haute température, sans que le cuivre dépose et se rassemble en masse au fond du bain. Les expériences rapportées à la page 222 ne laissent, à cet égard, aucun doute.

2. On peut discuter cette observation de M. Le Play : du cuivre métallique se trouve dans la *matte bleue*, qui s'est solidifiée sans être couverte par la scorie. Un fondeur habile nous a affirmé que la *matte bleue* peut fort bien couler du fourneau sans aucun mélange de scorie, et cependant contenir du cuivre métallique disséminé dans la masse. Si l'on examine attentivement, avec le microscope, une large masse de *matte bleue*, on peut voir du cuivre métallique disséminé, en particules isolées apparemment et également réparties partout. Si cette séparation du cuivre métallique s'effectuait au voisinage de la matte et de la scorie, on devrait certainement s'attendre à en trouver une plus grande quantité à leur contact immédiat ; on pourrait supposer que des fibres de cuivre plus ou moins continues, seraient perceptibles dans la couche supérieure de la matte, presque dans une direction verticale, ce qui n'arrive pas.

3. L'argument fondé sur la proportion variable d'oxydule dans la scorie et la proportion du cuivre métallique dans la matte n'a pas un grand poids ; parce que cette proportion dépend sans aucun doute de celle du sulfure ferreux dans la matte ; il doit exister nécessairement une relation entre cette proportion du sulfure ferreux et celle de l'oxydule dans la scorie. Ainsi, un effet que M. Le Play attribue directement à la proportion de l'oxydule dans la scorie, peut être entièrement dû à la proportion du sulfure ferreux dans la matte *dont la mesure est indiquée par celle de l'oxydule dans la scorie.*

4. L'expérience, sur l'addition du sulfure ferreux dans une *matte très-blanche*, ne fournit pas de preuves en faveur de la théorie de M. Le Play, sur l'action supposée de l'oxyde de cuivre dans la scorie ; parce que le cuivre métallique se sépare en ajoutant du

sulfure de fer à du sous-sulfure de cuivre, lorsqu'il n'y a point de scorie en présence. Il semble d'ailleurs difficile de comprendre comment un résultat satisfaisant pourrait être obtenu, en ajoutant de l'oxydule ou des matières qui en contiennent, à la scorie qui sort du fourneau, à moins qu'elle ne soit à une très-haute température et excessivement fluide. Mais si tel était le cas, dans l'expérience relatée, le cuivre séparé aurait dû, d'après ses propres idées, entrer en liquéfaction parfaite et se déposer sous forme de grenailles.

5. Puisque *toutes* les cavités des blocs du *cuivre noir* (*pimple*) sont remplies de cuivre filamenteux. on peut en conclure qu'il peut se former de l'oxydule sans l'action du silicate, et M. William Edmond, assure qu'on peut même le voir exsudant au *dessous des pains dans les moules de sable.*

En résumé, d'après les arguments qui viennent d'être exposés à l'égard de la présence du cuivre métallique dans la *matte bleue*, il nous semble que la théorie de M. Le Play ne peut être soutenue, tandis que celle de Plattner repose sur des preuves positives d'observations et d'expériences. En effet, quand on examine avec soin, à l'aide du microscope, les surfaces de cassure de la *matte bleue* et de quelques-uns des échantillons de mattes obtenues dans les essais précédents, il semble difficile de ne pas conclure que la séparation du cuivre métallique doit être le résultat d'*une cause agissant à travers toute la masse.*

Dans quelques cas, le cuivre est disséminé en particules très-nombreuses et assez petites pour être tout à fait imperceptibles à l'œil nu, alors il se produit une couleur uniforme d'un brun rougeâtre. En admettant, qu'une action égale opère dans la masse de la matte pendant le refroidissement, comme le veut la théorie de Plattner, toutes les apparences variées qui ont été décrites peuvent parfaitement s'expliquer. Le cuivre se sépare pendant la solidification — selon nos propres essais, qu'elle s'opère rapidement ou lentement — et peut être dissous de nouveau par une fusion ultérieure. La séparation du carbone, à l'état de graphite, pendant la

solidification de la fonte *grise*, peut être invoquée à l'appui de. la séparation du cuivre dans la *matte bleue*. On a déjà démontré que le graphite existe disséminé dans la fonte grise à l'état solide. Quand le fer est refondu, le graphite doit se dissoudre dans le métal liquide, car autrement, à cause de la grande différence entre sa densité et celle du fer, il surnagerait à la surface, ce qui n'arrive pas.

Mousse de cuivre. — Ce terme est employé ordinairement, dans les usines, pour désigner ces accumulations de cuivre filamenteux, assez semblables à de la mousse, qui se forment dans les cavités des pains de certaines espèces de matte ou de régule. M. Edmond a remarqué que le traitement des minerais des Cornouailles donne assez rarement de la mousse de cuivre ; mais il s'en produit beaucoup, quand ces minerais sont fondus en mélange avec un peu de minerai d'Irlande (pyrites de cuivre associées à *beaucoup de pyrites de fer*?). Elle est très-abondante quand on emploie beaucoup de minerais étrangers. On l'observe surtout et sous la plus belle forme dans le cuivre brut (*pimple metal)* où toutes les cavités en sont remplies et où elle se projette du fond des pains coulés dans le sable ; quelquefois elle apparaît en petite quantité, rude et filamenteuse au toucher, à la partie supérieure des pains; on peut en voir, d'après M. Edmond, dans les petits gâteaux ou pains de *matte bronze* et dans la *scorie;* les surfaces des pains de la *matte grillée* sont recouvertes d'une couche, généralement d'une couleur foncée, et aussi épaisse que le duvet, ou le poil du velours.

Dans les échantillons de notre collection, les filaments de cuivre varient en dimensions, depuis le fil le plus ténu jusqu'à des fibres de $0^m,005$ de diamètre ; sur un de ces échantillons, recueilli par M. Edmond dans la fonte de la *matte granulée* (métal fin) au fond du fourneau, nous avons retiré des filaments isolés, parfaitement continus et dépassant 10 à 12 centimètres de longueur : vus au microscope, ils présentent de nombreuses petites lignes ou rainures, parallèles et longitudinales, comme s'ils se composaient

de faisceaux de fibres extrêmement délicates. Quelquefois on trouve une couche continue de cuivre, composée de fibres parallèles, fines et étroitement liées. Un spécimen remarquable de ce genre nous a été offert par M. Edmond qui l'a trouvé dans un fond de *four de rôtissage*. La couche est épaisse de 0^m,015, et paraît avoir été formée dans une cavité plate et étroite d'une matte d'un gris foncé; les fibres semblent s'être projetées des côtés opposés jusqu'à ce qu'elles se soient rencontrées; le plan de jonction de ces fibres est indiqué par une couche de 0^m,001 d'épaisseur, d'une belle couleur de rubis, semblable à celle du cuivre du Japon, et suivant ce plan, les fibres sont plus ou moins tordues et contournées. La couleur des fibres, jusqu'au cœur même de la masse, varie du jaune de laiton au rouge de rubis; quelquefois elle est d'un gris pâle analogue à celui de l'argent légèrement oxydé; cela tient à ce que la surface se ternit par oxydation.

Le mode de production de ces fibres offre un sujet intéressant de recherches. Chaque fibre semble avoir été, pour ainsi dire, refoulée à travers une filière, et à une température où le métal était ramolli, car au-delà, et immédiatement après leur projection, les fibres se seraient refondues en globules. On obtient des filaments d'argent qui, examinés au microscope, paraissent avoir *identiquement la même structure* que ceux de la mousse de cuivre, en chauffant du sulfure d'argent, finement divisé, dans un courant d'hydrogène, et à une température suffisante pour agglutiner le sulfure, mais en deçà du point de fusion de l'argent. Cette expérience réussit dans un tube en verre, à travers lequel on fait passer un courant de gaz. On voit des fibres d'argent longues et déliées se projeter hors des petites masses rondes du sulfure; et comme ces masses sont molles et libres dans le tube, on ne peut guère supposer que les fibres soient, ainsi que dans la fabrication des pâtes d'Italie, le résultat d'une pression mécanique extérieure. Il semble y avoir à la naissance de chaque fil une force active qui oblige les particules d'argent, au moment de leur sortie, à se disposer en une fibre continue ou en une série de fibres; en d'autres termes,

chaque filament part d'un germe semé dans le sulfure d'argent.

On assure que la mousse de cuivre est remarquable par sa pureté, que la matte bleue sur laquelle elle se manifeste, provienne des minerais très-purs, ou très-impurs (1). On a donné à la page 229 une analyse de la mousse de cuivre par M. Le Play.

Les analyses suivantes sont dues à M. Napier :

	1	2
Cuivre	98.5	99.0
Soufre	0.4	0.4
Étain, antimoine, etc	1.0	0.5
Fer	traces	traces
	99.9	99.9

Le n° 1 était d'une couleur jaune de laiton et le n° 2, de couleur rouge.

Si le cuivre formant la mousse se dégageait à une température au-dessus du point de fusion du cuivre, il réduirait plus ou moins complétement, en traversant le bain métallique, le sulfure d'étain ou d'antimoine avec lequel il peut se trouver en contact, et on obtiendrait des *fonds cuivreux*, composés d'un cuivre noir très-impur.

La *matte bleue* se convertit en *matte blanche* en la fondant au contact de scories riches en silicate d'oxydule, ou de minerais carbonatés ou oxydés contenant de la silice ; il semble d'abord difficile de comprendre comment cette conversion peut s'effectuer par l'action des composés *oxydés* du cuivre, la *matte bleue* contenant en effet du sous-sulfure de cuivre et du cuivre métallique, tandis que la *matte blanche* peut être regardée pratiquement comme du sous-sulfure pur. Que la théorie de Plattner sur l'existence et le mode d'action du sous-sulfure de fer soit vraie ou non, si nous admettons avec lui qu'une matte composée de cuivre, de fer et de soufre, — dans les proportions voulues pour former du sous-sulfure de cuivre et du protosulfure de fer, — a le pouvoir de

(1) Napier. *Op. cit.*, p. 346.

dissoudre du cuivre métallique, la difficulté en question peut aisément être écartée. Ainsi, que l'on ait une matte dont la composition soit représentée par la formule empyrique $x Cu^2S + Y FeS + z Cu$, alors les équations suivantes nous permettront de comprendre la conversion de la *matte bleue* en *matte blanche* par l'action des composés oxydés de cuivre et de silice.

$$xCu^2S + 2FeS + Cu^2 + 2CuO + x'SiO^3 = xCu^2S + 2Cu^2S + 2FeO,x'SiO^3;$$
$$xCu^2S + 3FeS + 3Cu^2O\ x'SiO^3 = xCu^2S + 3Cu^2S + 3FeO,x'SiO^3.$$

On voit par là que le sulfure de fer peut être complétement séparé de la *matte bleue*, sans dégagement d'acide sulfureux.

5. *Rôtissage.* Dans cette opération, la *matte blanche* est fondue à l'air libre et sans mélange d'aucune autre substance, excepté la silice, dont il y a toujours une quantité notable à l'état de sable, adhérent aux pains de matte. Il est facile de conclure, d'après les explications précédentes, que le *rôtissage* est essentiellement un procédé d'oxydation, dû à l'action de l'air atmosphérique à une haute température; l'exactitude de cette conclusion ressortira clairement de la composition des deux produits obtenus: savoir le *cuivre à ampoules*, ou le cuivre brut (*blister copper*) et la scorie de rôtissage (*roaster slag*).

Cuivre brut ou *à ampoules* (*blister copper*). — Ce terme indique l'aspect extérieur des pains de cuivre.

L'analyse suivante du *cuivre brut*, obtenu par le rôtissage de la *matte blanche* est de M. Le Play (1).

Cuivre	98.4
Fer	0.7
Nickel, cobalt, manganèse	0.3
Étain et arsenic	0.4
Soufre	0.2
	100.0

M. Napier a publié trois analyses de ce métal, qui s'accordent dans leurs parties essentielles avec celle de M. Le Play, les voici :

(1) *Op. cit.* page 317.

	1	2	3
Cuivre	97.5	98.0	98.5
Fer	0.7	0.5	0.8
Étain, antimoine	1.0	0.7	0.0
Soufre	0.2	0.3	0.1
Oxygène et perte	0.6	0.5	0.6
	100.0	100.0	100.0

M. Napier remarque que l'oxygène est à l'état d'oxydule de cuivre dissous dans le cuivre métallique, résultat auquel *a priori* on ne se serait guère attendu; mais il a déjà été démontré que le soufre et l'oxydule peuvent co-exister dans le cuivre métallique. (Voir p. 39.)

Avant d'arriver à l'état de *cuivre à ampoules* (*blister copper*), le cuivre passe à l'état de *cuivre vésiculeux* (*pimple copper*). M. Napier donne l'analyse de six variétés de cuivre produites dans l'opération du *rôtissage*, et à un état *moins avancé* que le *cuivre brut*. Les variations extrêmes de la proportion du cuivre, du fer et du soufre sont les suivantes : Cuivre 89, 4 — 95, 6; fer 0, 3 — 2, 4; soufre 0, 4 — 2, 5. A toutes ces variétés on applique le terme de *cuivre noir*, grossier *(coarse copper)* pour le distinguer du *cuivre brut* à ampoules *(blister copper)*.

Scorie de rôtissage. — Cette scorie présente un aspect caractéristique; elle est vésiculaire et plus ou moins poreuse ou scoriforme, très-dure et sans éclat métallique; sa couleur dominante est d'un brun foncé rougeâtre, et çà et là, d'un gris noir.

Cette scorie retient encore des grains de cuivre métallique qu'on peut séparer par la trituration et la lévigation; M. Le Play a donné l'analyse d'une de ces scories, peu cuivreuse.

Silice	47.5
Alumine	3.0
Oxydule de cuivre	16.9
Protoxyde de fer	28.0
Oxydes de nickel, cobalt, manganèse	0.9
Protoxyde d'étain	0.3
Chaux et magnésie	traces
Cuivre métallique	2.0
	98.6

Il évalue approximativement à 0,20 pour 100 de cuivre, le terme moyen de la *scorie de rôtissage*, y compris le cuivre à l'état métallique. Un morceau de scorie de rôtissage des usines d'Hafod, que M. Morgan nous a remis et qu'il regarde comme type, ne renfermait pas moins de 43,73 pour 100 de cuivre à l'état d'oxyde, et 0,85 à l'état de cuivre métallique; ce résultat a été confirmé en répétant l'expérience. Dans l'analyse suivante de *scories de rôtissage*, rapportée par M. Napier, la moyenne de cuivre est de 39, 95.

Silice	28
Oxyde de cuivre (Cu^2O?)	45
Oxyde de fer (FeO?)	25
Soufre	2
	100

Comme le soufre est un des constituants, on peut en conclure, qu'il y avait en présence du sulfure métallique; et comme le laitier est scoriforme et *imparfaitement fondu*, il n'est pas difficile de comprendre qu'il retienne en mélange des sulfures, malgré la présence d'une si grande quantité d'oxyde. On démontrera plus tard que les scories *bien fondues*, essentiellement composées de silice et de protoxyde de fer, peuvent retenir une quantité notable de sulfure de fer.

On peut déduire des données analytiques précédentes, les réactions qui ont lieu pendant le rôtissage, et la raison qui motive la méthode suivie. On a déjà expliqué comment le cuivre du sous-sulfure peut être complétement réduit par l'action combinée de la chaleur et de l'air atmosphérique; et c'est précisément de cette façon que le *cuivre* à *ampoules* (cuivre brut) est converti en *matte blanche* par l'action du rôtissage. En effet, le but principal de l'opération est d'effectuer la réduction du sous-sulfure de cuivre constituant la *matte blanche* par la création de l'*oxyde de cuivre*. Si, dans le rôtissage, le régule était *fondu rapidement*, l'action de l'oxygène de l'air serait limitée à la surface du bain de matte

liquide ; et bien que n'empêchant pas la réduction de se produire, il faudrait beaucoup plus de temps pour le dégagement du soufre à l'état d'acide sulfureux. Or, dans le rôtissage ordinaire, la matte, ainsi qu'on l'a vu, est *très-lentement* fondue, de sorte que chaque goutte qui tombe est exposée dans le courant gazeux du four à l'action de l'oxygène libre. Il se forme ainsi une quantité considérable de cuivre, qui décompose le sous-sulfure à son contact, et la réduction s'opère ainsi au fur et à mesure de la fusion de la matte. Cependant, malgré la fusion parfaite, le désulfuration du produit composé de matte et de cuivre métallique, est loin d'être complète. Dans la seconde période du rôtissage, la température du four s'abaissant beaucoup, le boursoufflement de la matte-régule se produit, ce qui augmente beaucoup la surface exposée à l'oxydation, et occasionne la formation d'une quantité considérable d'oxyde de cuivre. Comme la masse se trouve à l'état pâteux presque solide, l'oxyde de cuivre superficiel ne se mélange pas avec le sous-sulfure non décomposé, et par conséquent persiste.

Dans la troisième période, la chaleur augmente assez pour fondre complétement le produit solidifié ; et pendant la fusion, l'oxyde de cuivre formé à la surface boursouflée, se mélange complétement avec le reste de la matte-régule, et se trouve plus ou moins entièrement réduit par le dégagement d'acide sulfureux. En procédant de cette manière, on atteint le but du *rôtissage*, sans être obligé de brasser fréquemment, ce qui serait indispensable, si la fusion s'opérait rapidement et si la masse devait être maintenue parfaitement fluide jusqu'à complète expulsion du soufre. Dans la dernière période, le bain reste très-liquide jusqu'à la fin du travail. L'acide sulfureux continue à se dégager et produit une sorte d'ébullition avec un grésillement particulier, et il reste, comme les analyses précédentes nous l'enseignent, une quantité notable de soufre dans le produit métallique du rôtissage. Le gaz paraît se former à quelque profondeur au-dessous de la surface du bain, parce que chaque bulle, en s'échappant, occasionne un bouillonnement. Quand on brise verticalement un bloc de cuivre brut,

on remarque parfois sur la cassure, de la base au sommet, de nombreuses cavités longues et étroites comme des tubes. On voit au Muséum de Géologie pratique, à Londres, un bel échantillon de ce genre, offert par M. Hussey Vivian. L'oxyde de cuivre qui se forme à la surface, par l'action des courants liquides, peut être submergé, et venant à rencontrer le sous-sulfure encore présent, il détermine le dégagement d'acide sulfureux et provoque ainsi le bouillonnement en question. Il est encore possible que l'oxydation de la surface atteigne un degré suffisant pour déterminer la formation d'un peu de *cuivre sec*, lequel, au contact du métal sous-jacent qui contient du sous-sulfure (mélangé mécaniquement ou dissous?) produise le même effet.

Le silice de la scorie provient, comme on l'a dit, en partie du sable adhérent aux pains de *matte blanche* et en partie de la sole du four et des autres matériaux des parois. La présence de cet acide sert, par sa combinaison avec les oxydes, à former une scorie légère et pâteuse qu'on peut facilement écumer. En outre, on provoque ainsi, à un haut degré, l'oxydation du fer.

Procédé de fabrication du best selected. — Le but de ce procédé est de produire du cuivre le plus pur possible; on veut dire par là, presque exempt de métaux étrangers. Le *cuivre best selected* est le plus cher; il s'emploie spécialement pour la fabrication de certains alliages, tels que les laitons des meilleures qualités et l'alliage blanc connu sous le nom d'*argent allemand*; on le prépare comme nous l'avons vu par un procédé spécial de purification et on prétend qu'il est exclusivement tiré des minerais les plus purs. Il se peut que quelques fondeurs emploient les minerais les plus purs pour fabriquer cette variété de cuivre, mais il est aussi très-probable que beaucoup d'autres ne le font pas; il est notoire, à Birmingham, que parfois (on peut même dire souvent) le cuivre vendu comme *best selected* est très-inférieur. Certains fondeurs savent très-bien que le fait est exact, car souvent ils ont éprouvé des pertes considérables sur des lots de *cuivre* dit *best selected* qui

leur ont été retournés. L'expérience prouve que ce *procédé* favorise la séparation de certains métaux, tel que l'étain, et les données analytiques confirment ce fait. Ce procédé de purification (*selecting process)*, consiste essentiellement dans la réduction partielle du cuivre contenu dans les mattes-régules qui ont la composition de la matte blanche; il sera facile de le comprendre sans plus amples explications.

Le cuivre métallique qui est séparé par ce *procédé (selecting process)* contiendra une quantité considérable d'étain, si des minerais de cuivre stannifères ont été fondus pour produire la matte blanche. Le cuivre métallique décompose plus ou moins le sulfure d'étain; mais on ignore si ce sulfure est susceptible d'être entièrement décomposé par une proportion donnée de cuivre. En supposant alors que la matte contienne de l'étain à l'état de sulfure, — ce qui est certain, s'il en existait, — il sera réduit plus ou moins par le cuivre métallique pendant qu'il se précipite dans la matte. De même encore, si la matte contient du sulfure d'antimoine, ce métal sera mis en liberté par le cuivre réduit, avec lequel il se combinera et se déposera (p. 32). Le cuivre ainsi réduit et combiné s'appelle *fonds cuivreux*. — Les *fonds cuivreux* obtenus dans le procédé *(selecting process)* contiennent généralement, pour ne pas dire toujours, une proportion considérable de métaux étrangers, notamment de l'étain, de l'antimoine, etc.; d'où on peut conclure que le *cuivre best selected* ne se fait pas avec les *minerais les plus purs*, ou du moins que ce qu'on appelle les minerais *les plus purs* sont en réalité *très-impurs*.

Un échantillon de matte (appelée *matte-régule*) produit à la première coulée, comme à la page 188, offrait les caractères suivants: La surface supérieure était boursoufflée; la couleur de la cassure fraîche était d'un gris foncé, comme celle du sous-sulfure de cuivre; il était poreux et très-vésiculaire, criblé de grandes cavités irrégulières, enduit d'une couche de cuivre très-mince d'un rouge brun avec éclat métallique à la surface; à l'intérieur des parcelles anguleuses de cuivre métallique et dans quelques-unes des cavités

du cuivre filamenteux ; au bas des pains, à leur point de contact avec le sable, on remarquait aussi du cuivre filamenteux. Un autre spécimen produit à Hafod, plusieurs années auparavant, avait précisément les mêmes caractères.

M. Le Play a donné l'analyse suivante d'un *fond cuivreux* débarrassé des débris de matte et de sable dont ils sont toujours imprégnés.

Cuivre	92.5
Fer, nickel, manganèse	1.6
Étain	0.2
Arsenic	0.4
Soufre	4.8
	99.5

Voici l'analyse, par M. Napier, d'un échantillon qu'il considère comme un type parfait des *fonds cuivreux*.

Cuivre	74.0
Étain	13.8
Antimoine	4.5
Plomb	0.8
Fer	2.5
Soufre	3.9
	99.5

6. *Raffinage.* — Il est inutile d'insister sur les changements chimiques et physiques que le cuivre subit dans cette opération, déjà décrite.

La *scorie d'affinage* est très-dense et noire à l'extérieur ; sa cassure est poreuse et vésiculaire, terne, sans apparence vitreuse, d'un brun foncé, avec une teinte pourprée ; là où il n'y a pas de cavités, la masse de la scorie est bien fondue et compacte ; les premières scories enlevées ne contiennent pas de métal, mais les dernières sont mélangées de nombreux grains de cuivre métallique.

M. Le Play en a donné l'analyse suivante :

Silice	47.4
Alumine	2.0
Oxydule de cuivre	36.2
Protoxyde de fer	3.1
Oxydes de nickel, manganèse, etc	0.4
Protoxyde d'étain	0.2
Chaux	1.0
Magnésie	0.2
Grains de cuivre métallique	9.0
	99.5

La proportion de cuivre métallique a été déterminée, dans cette analyse, en bocardant et en lavant 10 kil. de différents spécimens de *scories d'affinage* mélangées; un échantillon de ces scories, venant d'Hafod, contenait 57, 9 pour 100 de cuivre à l'état d'oxydule et 2, 65 de cuivre métallique, soit un total de 60,55 pour 100 de cuivre.

En raffinant le *best selected*, il ne faut pas y ajouter de plomb, comme dans le *cuivre malléable* destiné au laminage. Lorsque celui-ci, obtenu avec du cuivre ordinaire, est coulé sans addition de plomb, sa surface est susceptible de gonflement; malgré cela on peut le laminer, mais moins bien qu'après l'addition d'une petite dose de plomb. La proportion de plomb peut varier considérablement, sans causer une différence appréciable dans le laminage, mais pas sans affecter beaucoup l'aspect de la cassure du métal. Quelques fondeurs prétendent pouvoir, d'après la cassure, déterminer sciemment, la qualité du cuivre; mais une telle appréciation, sur des bases aussi incertaines, est très-souvent illusoire; et malgré l'examen le plus minutieux, nous n'avons pu découvrir la plus légère différence dans l'aspect des cassures de lingots de cuivre, que nous savions différer beaucoup par leur degré de pureté. On a déjà prouvé surabondamment, que le même cuivre pouvait présenter des différences considérables de cassure, suivant la façon dont il était coulé; la température seule suffit pour modifier ces caractères à un degré très-sensible. Un des plus habiles fondeurs de

Swansea, insistait auprès de nous, pour nous faire remarquer combien la différence de température dans la coulée altère l'aspect de la cassure. Si, dans le langage du *fondeur*, l'on coule *très-chaud* (ce qui est très-chaud pour d'autres industriels est, pour lui, aussi *froid que glace*), la structure du cuivre semble complétement modifiée; elle présente un assemblage de cristaux, petits ou grands, plus ou moins parfaits, qui n'apparaissent nullement, si on vient à couler à une température plus basse, et qui n'affectent cependant en rien sa malléabilité. Que cette variation de température dans le métal, au moment de la coulée, et la différence qui s'en suit dans le mode de refroidissement, puissent modifier ainsi la cassure, on le comprend très-aisément, si on se reporte aux considérations exposées dans la première partie.

Des essais en petit ne donneront pas, excepté dans quelques cas particuliers, des résultats satisfaisants. Dans un tel essai, on ne peut, en effet, observer les différences que révèle la cassure de pains coulés à différentes températures. La prise d'essai, pour s'assurer de la malléabilité, ne présente, quand le cuivre fondu est trop froid ou à la température habituelle, aucune différence appréciable. Dans les deux cas, la quantité de cuivre est si petite que le métal se fige immédiatement, et le mode de refroidissement est le même.

M. John Keates a eu l'obligeance, à notre demande, de faire couler des lingots de *best selected* et de *tough cake* dans des moules, à des températures différentes, mais, sous tous les autres rapports, exactement semblables. Des trois lingots de chaque variété de cuivre, ceux de *best selected* sont indiqués respectivement par les lettres *b*, *b'*, *b''*, et ceux de cuivre malléable, *tough cake*, par les lettres *c*, *c'*, *c''*. Les lingots *b* et *c* furent coulés à la plus haute température possible des fours d'affinage; *b'* et *c'*, furent coulés après avoir retiré la plus grande partie de la charge, le métal déjà refroidi; et *b''* et *c''*, furent coulés après un refroidissement encore plus prolongé, étant presque sur le point de se solidifier. Les caractères des cassures de ces lingots furent, comme

d'habitude, examinés minutieusement, c'est-à-dire en commençant par entailler les lingots à la partie inférieure. Tous les lingots étaient plats à la face supérieure. La couleur du *best selected* était sensiblement plus pâle que celle du *tough cake.* Tous les lingots présentaient, surtout à la loupe, sur les plans de la cassure, de nombreux grains brillants, qui paraissaient dus à des cavités sphériques. *b* — était inégal, plus ou moins à colonnes, semé partout de petites cavités globulaires ; *b'* — un peu moins à colonnes que *b*, mais similaire sous les autres rapports ; *b''* — était plus uni que *b*. *c* — offrait une struture à colonnes très-nette, mais semée de nombreuses cavités sphériques, quoique moins que *b* ; *c'* — ne présentait pas de différence sensible avec *c* ; *c''*, était très-semblable à *c'*, excepté dans une bande de $0^m,012$ de profondeur environ qui traversait le sommet, où il était soyeux, passablement uni, avec une trace à peine sensible de structure à colonnes. L'existence de ces cavités sphériques mérite une attention particulière ; elles ont été prises fréquemment pour des faces très-cristallines. Nous n'avons jamais observé de cassure d'un lingot de cuivre qui fût exempte de cette structure poreuse, sauf quand le métal était coulé dans un milieu réducteur (voir p. 6.)

Il était, naguères, d'usage dans la marine de prescrire aux agents chargés de la réception du cuivre, de s'en rapporter entièrement, pour en apprécier la qualité, aux caractères extérieurs de la cassure. On pourra juger par le fait suivant, bien authentique, jusqu'à quel point cette méthode est peu satisfaisante. Dans un marché important, une partie de cuivre envoyée à l'Amirauté fut refusée d'après l'aspect de la cassure, qui indiquait une qualité inférieure ; le fabricant la fit tout simplement refondre, et couler à une température différente de la première fois, puis la renvoya. Le cuivre fut alors accepté et trouvé bon. Nous savons, de source certaine, que la proportion de plomb et la température à laquelle le cuivre doit être coulé, sont les deux conditions essentielles à observer, pour produire le cuivre malléable, *tough-cake*, offrant la cassure que les employés des arsenaux exigent. Nous n'enten-

dons pas dire que, quelquefois, la cassure n'indique la qualité, mais nous affirmons, sans crainte de démenti, que différentes qualités de cuivre peuvent présenter des cassures similaires.

Dans la coulée du cuivre, on emploie des lingotières de cuivre ou de fer. Quelques fondeurs affirment, d'après leur expérience, que les lingots coulés dans des moules en fer sont invariablement persillés de petits trous, comme des piqûres d'épingle, tandis que d'autres assurent, qu'il est tout à fait indifférent de recourir à l'un ou l'autre métal, ce qui est conforme à nos propres observations. Nous n'avons en effet trouvé aucune différence entre des lingots coulés dans des lingotières de cuivre ou dans des lingotières de fer, comme aspect extérieur, ou comme structure interne. Cependant l'usage des premières est plus répandu ; on les fabrique en coulant du cuivre dans des moules de fonte appropriés.

La couleur d'un lingot de cuivre est modifiée par la température de l'eau dans laquelle il refroidit. Quand on coule le cuivre en petits lingots de la forme usitée, les moules sont disposés dans un châssis placé sur le bord d'une grande auge remplie d'eau, de façon à pouvoir retourner les lingots sans les détacher du moule et les faire tomber. Dès que les lingots de cuivre sont suffisamment solidifiés, ce qui a lieu après avoir rempli trois ou quatre moules, on les précipite dans l'eau. Quand l'eau est froide, la surface du cuivre prend d'abord une couleur orange ; mais lorsque l'eau s'est échauffée, le métal acquiert une teinte rouge, semblable à celle du cuivre du Japon, mais beaucoup moins intense.

On voit, au Muséum de Géologie pratique, une série d'échantillons très-beaux et très-caractéristiques, offerts par M. Hussey Vivian pour expliquer la série des opérations de la fonte du cuivre aux usines d'Hafod. En voici la liste avec les dénominations et les teneurs en cuivre correspondantes :

DESCRIPTION DES MATTES ET DES RÉGULES.

	Proportion de cuivre pour 100.
Métal brut, première matte *(coarse metal)*..................	39.1
Métal rouge, matte bronze *(red metal)*.................. ..	48.1
Métal bleu, matte bleue *(blue metal)*; il est en décomposition, la surface est couverte çà et là d'une efflorescence bleue..	59.8
Métal entre le bleu et le métal brillant *(sparkle metal)*; il contient beaucoup de mousse de cuivre..................	69.1
Métal brillant, *(sparkle metal)*..........................	74.3
Métal blanc, matte blanche *(white metal)*....................	76.6
Métal à ampoules ou vésiculeux *(pimple metal)*..............	78.8
Matte serrée *(close regulus)*; procédé d'épuration pour *best selected*..	79.6
Matte spongieuse *(open regulus)*; même procédé d'épuration), ces deux dernières mattes contiennent beaucoup de cuivre métallique..	80.6

DESCRIPTION DU CUIVRE.

Cuivre vésiculeux *(pimple copper)*..........................	99.1
Cuivre à ampoules *(blister copper)*; ces deux échantillons sont exceptionnellement purs..............................	99.3

DESCRIPTION DES SCORIES.

Scorie de minerai quartzeux..............................	0.47
Scorie vitreuse contenant de l'alumine et du zinc (l'alumine n'est-elle pas toujours présente?)......................	0.2
Scorie de minerai *(ore slag)* très-riche en protoxyde de fer...	0.5
Scorie de minerai *(ore slag)* de qualité ordinaire............	0.3
Scorie de métal *(metal slag)*..............................	2.1
Scorie de rôtissage *(roaster slag)*..............	23.9
Scorie d'affinage *(refinerg slag)*..........................	71.0

DE L'ÉLIMINATION DES MÉTAUX ÉTRANGERS

Élimination de l'arsenic. — L'arsenic existe très-souvent, pour ne pas dire toujours, dans les lits de fusion des minerais traités en Angleterre; il est combiné avec le cuivre dans les minerais de cuivre gris (*Falherz*), ou à l'état d'arseniate de cuivre, dans le mispickel ($Fe S^2 + Fe As$), dans le fer arsenical ($Fe As^3$ et $Fe As$), et dans d'autres minéraux. Bien que l'arsenic soit éliminé plus ou moins pendant la fusion, il l'est rarement d'une manière complète; car, d'après les expériences récentes du D[r] Taylor, on peut découvrir des traces de ce métal dans tout le cuivre

du commerce (1). Le Dr Taylor affirme qu'il a trouvé de l'arsenic dans quarante échantillons de cuivre, employé par les chimistes sous la forme de fils de différentes dimensions, de lames de diverses épaisseurs et de toile fine ou grossière. Il dit plus loin que, sur cinq échantillons de cuivre galvanique, il en a pareillement trouvé dans deux. Le cuivre des quarante échantillons appartenait, sans doute, à la variété connue dans le commerce sous le nom de *tough cake*, ou cuivre malléable, la seule adoptée pour le laminage et l'étirage. M. Taylor ne paraît pas avoir examiné des échantillons de *best selected*, de sorte que ses expériences ne justifient pas la conclusion, que le cuivre employé dans l'industrie et dans les laboratoires, raffiné ou non, contient de l'arsenic. Il est à peine nécessaire de faire observer que tout le cuivre consommé dans les arts a été raffiné.

Il y a lieu de regretter qu'on ne puisse, quant à présent, donner des explications satisfaisantes, sur l'élimination de l'arsenic, à chaque période successive de la fusion, ni sur les réactions précises qui l'accompagnent.

Dans les analyses de M. Le Play, citées précédemment, l'arsenic apparaît comme un des éléments du métal brut (*coarse metal*) des mattes bleue et blanche, et du cuivre à ampoules *(blister copper)* ainsi que des *fonds cuivreux* obtenus dans le procédé d'épuration pour *best selected* ; la proportion n'en a été déterminée que dans le *coarse metal* et dans les *fonds cuivreux* seulement.

Nous avons remarqué une forte odeur d'arsenic quand on humecte à sa sortie du four, la matte bronze granulée.

Dans les cavités des mattes spongieuses produites par le procédé d'épuration (*selecting process*), l'acide arsénieux se trouve parfois condensé à l'état de cristaux et en quantité considérable.

M. Morgan, des usines d'Hafod, nous a fait part des observations suivantes :

(1) *Facts and fallacies connected with the research for arsenic and antimony* (Faits et erreurs relatifs à la recherche de l'arsenic et de l'antimoine, etc.), par Alfred S. Taylor, D. M. p. 28.



« En refroidissant des pains de *best selected*, de larges cavités se révèlent à la surface, soit par le dégagement du gaz contenu dans le métal lui-même, soit par une certaine quantité de vapeur, souvent due à l'humidité du sable dans lequel le métal est coulé. C'est à la partie supérieure de ces cavités que les cristaux se présentent ; l'épaisseur de la lame métallique qui borde la cavité ne paraît pas dépasser quelques millimètres. »

Si l'on chauffe au rouge du mispickel ($Fe\,S^2 + Fe\,As$), il se dégage du sulfure d'arsenic qui, au contact de l'air atmosphérique, se convertit en acides sulfureux et arsénieux. Il se fait dans le produit résultant du grillage de ce minéral, à une température suffisamment élevée, un arséniate basique de sesquioxyde de fer.

Quand on chauffe au rouge du fer arsenical (Fe^4As^3 et $Fe\,As$), l'arsenic métallique est volatilisé; si on le grille à l'air, il se dégage beaucoup d'acide arsénieux, avec formation d'une quantité notable d'arséniate basique de sesquioxyde de fer.

Si on fait passer de l'air atmosphérique et de l'acide arsénieux sur du sesquioxyde de fer rougi ou du protoxyde de cuivre, il se forme des arséniates basiques de ces oxydes (1).

Si à une chaleur rouge, on fait passer à l'abri de l'air de l'acide arsénieux sur de l'oxyde de cuivre, il se forme de l'oxydule de cuivre et un arséniate basique de protoxyde (2).

Quand on fait chauffer de l'acide arsénieux avec du sulfate de cuivre, il se forme un arséniate d'oxyde.

En faisant chauffer fortement des arséniates de cuivre et de fer avec de la silice, l'acide arsénique est déplacé et se convertit en acide arsénieux et en oxygène; des silicates métalliques sont formés. Ces réactions doivent par conséquent avoir lieu pendant la fusion de produits tels que le *minerai grillé*, *la matte bronze, granulée et grillée*, etc., dans lesquels des arséniates ont pu se former durant le grillage.

Quand les minerais renferment du spath-fluor, du fluorure de

(1) Plattner, *Die metallurgischen Röstprozesse*, p. 89.
(2) Plattner, *op. cit.* p. 150.

silicium peut se dégager (T. I, p. 70) pendant le grillage, aussi bien que pendant la fusion du minerai grillé. L'acide sulfurique mis en liberté dans le grillage peut agir sur le spath-fluor, et donner naissance à de l'acide fluorhydrique, et par suite de la présence constante du quartz, à du fluorure de silicium.

Ces composés de fluor tendent à éliminer l'arsenic à l'état de fluorure, lequel, soumis plus tard à l'influence de l'humidité, se convertit en acides arsénieux et fluorhydrique.

Faraday constate, qu'en examinant l'appareil de condensation des usines d'Hafod, il a trouvé des traces très-nettes d'acide fluorhydrique dans l'eau de la première chambre à cascade, reliée à la cheminée des fours de grillage (1). A Birmingham, dans une affinerie où les cendres d'orfèvre sont fondues au four à réverbère avec addition de scories de plomb riches en fluor, la quantité de composés fluorurés dégagés, a été si grande que toutes les vitres de l'atelier exposées à la fumée ont été rongées et sont devenues plus ou moins opaques.

Élimination de l'antimoine. — Quand l'antimoine, — c'est le cas habituel ici, — existe dans les minerais de cuivre, il s'y trouve presque toujours à l'état de *minerai gris antimonieux*. Il se rencontre quelquefois dans des minerais où on ne soupçonne pas sa présence; ainsi, on l'a découvert dans du cuivre provenant exclusivement des minerais de Burra-Burra; si ce fait est vrai, la présence de l'antimoine dans ces beaux minerais est, pensons-nous, tout-à-fait exceptionnelle. Dans ses analyses des produits de la fonte du cuivre, M. Le Play ne fait aucune allusion à l'antimoine. M. Napier en a trouvé plus de 4 pour 100 dans les *fonds cuivreux* provenant du procédé d'épuration pour *best selected*. On peut certainement en trouver dans les variétés de cuivre du commerce, et dans celles même réputées de la meilleure qualité. Pendant le grillage, il est possible qu'il s'en volatilise un peu à l'état d'oxyde (SbO^3); mais la plus grande partie passe sans doute dans la *matte*

(1) *Proceedings*, etc., déjà cité. p. 67.

bronze. Les analyses de M. Napier, rapportées plus haut, prouvent qu'il est éliminé en grande partie dans le *selecting process*, et on pourrait le conclure aussi des réactions qui se présentent en chauffant du cuivre métallique avec du sulfure d'antimoine (p. 32).

En 1856, MM. Beudant et Benoit, ingénieurs du corps des mines de France, prirent un brevet pour séparer l'antimoine des minerais de cuivre (1). Les minerais sont traités par la méthode ordinaire, de façon à fournir un matte semblable à la matte bronze. On sépare l'antimoine et l'arsenic de la matte par l'une des trois méthodes suivantes : 1° On introduit dans la matte fondue du fer ou de la fonte et, par ce moyen, dit-on, presque tout l'arsenic et l'antimoine sont précipités, en combinaison avec le fer et le cuivre, suivant la température et l'état de la matte. Mais il reste généralement dans la matte une petite quantité d'antimoine et d'arsenic qu'on précipite en ajoutant 1 ou 2 pour 100, plus ou moins, de plomb ou de galène et en continuant l'action du fer. Les inventeurs affirment que, par ce traitement, la matte est entièrement privée d'antimoine et d'arsenic; une petite quantité d'antimoine et une portion considérable d'arsenic se volatilisent pendant l'opération. Si la matte contient beaucoup de soufre, on ajoute un peu de minerai grillé afin de diminuer la quantité de fer nécessaire à la précipitation. La masse précipitée d'antimoine et d'arsenic est fondue avec un mélange de minerai et de pyrites de fer; on sépare ainsi le cuivre et le fer, et on laisse « l'arsenic et l'antimoine presque à l'état de pureté; » la matte cuivreuse ainsi obtenue, est traitée de nouveau dans une autre opération. 2° On ajoute de la chaux ou du minerai grillé, ou encore un mélange des deux, à la matte fondue, dont on couvre la surface avec du charbon ou des matières charbonneuses; par ce procédé, on obtient « un culot métallique ou une masse d'antimoine et d'arsenic à l'état de pureté ou de mélange avec le fer et le cuivre, dans une proportion qui varie avec le degré de sulfuration de la matte et la quantité de chaux et de mi-

(1) A. D. 1856, n° 1061.

nerai grillé employés; » l'antimoine et l'arsenic restant dans la matte après ce traitement, sont précipités par l'addition d'un peu de plomb ou de galène, aidée par l'action du fer métallique ou par celle du charbon jeté à la surface. Les inventeurs citent à l'appui de ce mode de traitement l'expérience suivante : « Du cuivre gris ou du cuivre noir, composé de 68 parties en poids de protosulfure de fer, de 20 parties de sulfure de cuivre et de 20 parties de sulfure d'antimoine, a été fondu avec addition de 16 parties de chaux et de 6 parties de minerai grillé. On obtint un culot d'antimoine représentant 13 parties en poids, et l'opération fut complétée par l'addition de 2 parties de galène, en brassant le mélange avec une tige de fer. 3° On ajoute à la matte une quantité suffisante de minerai grillé, pour saturer l'excès de soufre, puis du plomb métallique; l'antimoine et l'arsenic sont précipités et entraînent avec eux une quantité de plomb variable, et suivant le temps qui s'est écoulé depuis l'addition du plomb, et suivant l'état de sulfuration de la matte et la quantité de plomb ajoutée. D'après les inventeurs, l'opération peut se faire de manière à précipiter complétement l'antimoine avec une très-petite quantité de plomb.

Au lieu de plomb métallique, on peut ajouter à la matte de la galène avec du minerai grillé ou de la chaux, ou tous les deux à la fois et recouvrir le tout avec du charbon ou des matières charbonneuses. Le précipité d'antimoine et d'arsenic contient du plomb, du cuivre et du fer.

La matte, après avoir été ainsi dégagée de l'antimoine et de l'arsenic, est fondue par la méthode ordinaire.

Ces opérations se font dans un fourneau à réverbère, où l'on ménage, à l'extrémité la plus éloignée du foyer, une cavité dans la sole pour recevoir les métaux précipités, de façon à pouvoir les faire écouler promptement. Lorsque la matte est bien fondue, on ajoute un mélange de chaux et de minerai grillé, dans la proportion de 80 parties de chaux et de 30 de minerai grillé pour 100 de sulfure d'antimoine contenu dans la masse. Ces proportions donnent un bon résultat. Dès que la masse entière est complétement

fondue avec ces additions, on couvre la surface de matières charbonneuses et on continue de chauffer; l'antimoine et l'arsenic se rassemblent dans la cavité d'où on les enlève; on ajoute alors environ 2 pour 100 de galène à la matte restante, qu'on brasse avec un outil en fer. Une nouvelle quantité d'antimoine, contenant un peu de plomb se rassemble dans la cavité, d'où on la retire; ensuite la matte est coulée. Si la dernière portion d'antimoine a entraîné un peu de plomb avec elle, la matte peut être regardée comme pure; mais si l'antimoine ne contient pas de plomb, il faut en ajouter de nouveau une petite quantité, avant de la couler.

Les réactions de ce procédé sont, en général, très-compréhensibles, ce qui n'a pas lieu pour beaucoup d'autres perfectionnements apportés à la fonte du cuivre. Les sulfures d'antimoine et d'arsenic sont réduits par le fer avec formation de sulfure de fer. Le fer est l'agent réducteur employé sur une large échelle pour extraire l'antimoine de son sulfure. Les inventeurs n'affirment pas que la matte soit complétement privée d'antimoine et d'arsenic en recourant au fer seul; mais ils affirment que du fer et du plomb ou de la galène réunis précipitent complétement ces métaux. Si on ajoute de la galène, la matte s'en empare, le sulfure de plomb se combinant promptement avec les différents sulfures métalliques; ensuite, par l'action du fer, la réduction s'opère en mettant en liberté du plomb métallique qui, au contact des sulfures d'antimoine et d'arsenic, les réduit; l'excès de plomb métallique, en se précipitant, tend alors à rassembler et à précipiter l'antimoine et l'arsenic.

Le principe de ce procédé est identique à celui employé pour fabriquer le *best selected*; c'est donc aux fondeurs à décider s'il est plus économique ou plus efficace.

Le fer ne pourrait pas, comme on le suppose, précipiter le cuivre de toute espèce de matte. Quand la matte contient une certaine proportion de sulfure de fer, aucune parcelle de cuivre n'est précipitée par le fer métallique. Ainsi, on peut tenir du fer feuillard plongé dans des pyrites de cuivre en fusion sans que l'excès de fer amène la moindre séparation de cuivre métallique. La matte due

à cette action est d'un brun rougeâtre, avec une teinte bronzée ; elle contient, il est vrai, des particules de cuivre *anguleuses* et *non granulées ;* mais ce cuivre n'est pas précipité par l'action directe du fer ; il se sépare de la même manière que dans la matte bleue.

Élimination de l'étain. — Certains minerais, tels que les résidus de grillage (p. 176), renferment une quantité notable de protoxyde d'étain ($Sn\ O^2$). Pendant le premier *grillage,* du sulfure d'étain peut se former par l'action des pyrites de cuivre ou du bisulfure de fer présent. Quand le peroxyde d'étain est chauffé avec le soufre ou l'un de ces sulfures, il se convertit en sulfure d'étain avec dégagement d'acide sulfureux. Pendant le procédé d'épuration *(selecting process),* l'étain est en grande partie séparé de la *matte-régule,* et passe dans les *fonds cuivreux* qui contiennent quelquefois assez d'étain pour former un alliage blanc ; cette séparation s'explique par la réaction qui a lieu quand on chauffe du cuivre avec du sulfure d'étain.

En 1851, M. John Cameron, chimiste aux usines à cuivre de Spitty, à Loughor, a décrit des cristaux d'oxyde d'étain qu'il avait trouvés, à certaines périodes du traitement, dans des scories de cuivre. Ils étaient insolubles dans l'acide azotique, et chauffés avec un flux noir, ils donnaient un bouton d'étain. En les chauffant dans une atmosphère d'hydrogène, ils se réduisaient et dégageaient de l'eau. M. Cameron en a conclu que c'était un *quadroxyde* ($Sn\ O^4$) : cette conclusion est sans doute erronée (1).

M. Ridsdale, attaché pendant plusieurs années à des usines à cuivre situées dans l'Amérique du Sud, nous a transmis de très-beaux cristaux de peroxyde d'étain, aciculaires, incolores et transparents ; quelques-uns ont jusqu'à deux centimètres de longueur. Ils furent trouvés dans la cheminée d'un four de grillage en réparations, et faisaient partie d'une incrustation à la base du rampant, près du foyer. Ils étaient presque noirs, à cause du protoxyde de cuivre dont ils étaient recouverts. On les fit d'abord bouillir plu-

(1) *Chemical Gazette* 1851, page 125.

sieurs fois dans de l'acide nitro-chlorhydrique pour les dépouiller des matières étrangères, puis on les tamisa pour enlever un peu d'oxyde amorphe d'étain, en mélange (1). Comme le four avait été longtemps en service et qu'il avait été employé pour rôtir des mattes fournies par différentes espèces de minerai, il n'était pas possible d'indiquer de quel minerai ils provenaient. Dans un essai de M. Smith, une pyrite de cuivre chauffée en mélange avec du peroxyde d'étain donna des cristaux identiques à ceux qui viennent d'être décrits. Voici les détails de cet essai : 23gr,836 de pyrites de cuivre pur furent intimement triturés avec 9gr,586 de minerai d'étain des Cornouailles lavé, rendant 72 pour 100 d'étain métallique par la voie sèche; le mélange fut mis dans un creuset d'argile couvert, placé dans un autre creuset; on remplit le vide entre les deux creusets de poudre d'argile réfractaire calcinée, et le tout fut exposé à une forte chaleur rouge pendant trois quarts d'heure. On obtint une matte bien fondue, pesant 26gr,686. Des cristaux aciculaires très-déliés adhéraient à la partie interne du couvercle, et une quantité considérable de cristaux analogues, mais moins déliés, tapissait une cavité à la partie supérieure de la matte. La cassure de la matte était grenue et d'un gris de fer jaunâtre, excepté près du fond qui se composait de cristaux lamelleux brillants, bien nets et entrelacés, offrant une couleur superficielle d'un noir bleuâtre et quelque peu irisée. L'in-

(1) Le professeur Miller, de Cambridge, a examiné ces cristaux à notre demande. Voici le résultat de son examen : « Les cristaux supposés de SnO^2 sont des prismes à angles droits, sans autres faces et même sans troncatures aux angles. Les extrémités non développées ou brisées sont imparfaites. La lumière réfléchie par une des faces est à peu près annulée par un prisme Nicol maintenu dans la position convenable, lorsque l'angle d'incidence est d'environ 64° 34' ou 65°. Si les cristaux ne jouissaient pas de la double réfraction, l'indice serait compris entre 2,1028 et 2,1445. Mais dans le cas de double réfraction, ce nombre n'indique qu'approximativement la puissance de réfraction. Je n'ai pas pu trouver les constantes optiques de l'acide stannique dans aucun ouvrage. Il est difficile, en effet, je crois, de trouver des cristaux assez transparents. Un fragment borné par des plans de clivage, que possède la collection de l'Université, m'a donné par une observation très-grossière :

Indice du rayon ordinaire..........................	2,010
Indice maximum du rayon extraordinaire...........	2,117

« Cette observation confirme la supposition, que les cristaux du four sont bien de l'acide stannique. L'éclat est également favorable à cette supposition. » (30 janv. 1861.)

térieur du creuset entourant la matte, était couvert d'une couche mince de scorie vitreuse, noire et opaque. Il s'était sans doute formé, dans cet esssai, de l'acide sulfureux, aux dépens de l'oxygène de l'oxyde d'étain et du soufre contenus dans les sulfures; mais sans l'analyse de la matte, il est impossible de déterminer exactement les réactions.

Élimination du nickel et du cobalt. — D'après M. Hussey Vivian, des quantités de nickel et de cobalt, d'une valeur considérable, se trouvent dans les minerais de cuivre d'Angleterre, ou des autres contrées. Dans la fonte des minerais, ces métaux passent en partie dans le cuivre affiné, en partie dans les scories, et en partie dans le produit appelé métal blanc ou dur (dans les régules?), employé généralement pour la fabrication des clous et vendu à bas prix. Le minerai de cuivre de Fowey Consols contient, associé à de l'argent, une quantité sensible de nickel, auquel on attribue la qualité inférieure du cuivre qu'on en retire. En 1851, M. Hussey Vivian prit un brevet pour certaines méthodes de séparation du nickel et du cobalt, pendant la fonte des minerais de cuivre (1). Ces méthodes sont fondées sur des faits très-connus dans le traitement métallurgique des minerais de nickel et de cobalt et notamment sur l'affinité du nickel et du cobalt pour l'arsenic, et sur celle du cuivre pour le soufre. Ainsi Lampadius, en 1827, publiait la note suivante : « Dans la fonte du plomb, à Freiberg (*bei der Freiberge Blei und Bleisteinarbeit*), il se forme un speise; tandis que le soufre s'allie au plomb, au cuivre et au fer, l'arsenic se combine avec le nickel, le cobalt et le bismuth (2). » Plus tard, on verra dans le traitement des minerais de nickel et de cobalt, que l'arsenic agit exactement comme le soufre dans la fusion des minerais de cuivre. M. Vivian revendique cependant comme son invention propre, « la séparation du nickel et du cobalt ou de l'un de ces métaux, sous la forme d'arseniures, d'avec les minerais, scories, mattes, et autres combinaisons ou alliages du cuivre...... à l'aide

(1) Sur la séparation du nickel et du cobalt. AD. 4 Nov., 1851, n° 13800.
(2) *Grundriss einer allgemeinen Hüttenkunde.* Göttingen, 1827, p. 35.

de l'affinité du nickel et du cobalt pour l'arsenic, et du cuivre pour le soufre. »

Nous suivrons aussi exactement que possible la description du procédé de M. Vivian, que, pour plus de commodité, nous diviserons en deux périodes. Dans la *première* période, un composé arsénical impur, contenant du nickel et du cobalt, est séparé de la masse des matières avec lesquelles ces métaux sont d'abord associés ; dans la *seconde* période, les arséniures de nickel et de cobalt sont assez purs pour être livrés à l'état marchand.

Les minerais, les scories et tous les autres composés renfermant du cuivre et d'autres métaux oxydés, sont fondus avec des pyrites arsénicales contenant assez d'arsenic pour absorber la totalité ou la presque totalité du nickel et du cobalt, en même temps qu'une partie du cuivre en présence ; au même moment, on ajoute en quantité suffisante des pyrites de fer ou de la matte, obtenue du minerai brut, pour que le soufre se combine avec le reste du cuivre; et, enfin, on ajoute du charbon ou des matières charbonneuses pour favoriser la réduction des oxydes. La masse fondue, après avoir été écumée comme d'habitude, est coulée; la partie arsénicale tombe au fond des pains de matte de cuivre dont elle se sépare facilement par le refroidissement. Ce composé arsénical contient la presque totalité du nickel et du cobalt présents dans les matières traitées; mais si le composé arsénical ne se sépare pas entièrement de la matte, il faut la refondre une ou deux fois, jusqu'à ce que tout le dépôt arsénical soit épuisé. M. Vivian a trouvé qu'en traitant un oxyde de cuivre provenant de la calcination d'un régule à 70 pour 100 de cuivre, par l'addition de 400 kilo. de pyrites arsénicales, 600 kilo. de première matte grillée, contenant environ 30 pour 100 de soufre et 100 kilo. de charbon pour 1,000 kilo. de cet oxyde, presque tout le nickel et le cobalt de cet oxyde se séparent et se concentrent dans le produit arsénical. En traitant d'autres produits de même nature, il faut ajouter une quantité suffisante de soufre pour obtenir une matte de cuivre de 50 à 65 pour 100, et une quantité suffisante d'arsenic

pour empêcher les fonds de prendre un aspect cuivreux et les convertir entièrement en un composé qui offre une cassure blanche, éclatante et nette.

On fait fondre par la méthode ordinaire des minerais de cuivre et des mattes contenant une faible proportion de nickel et de cobalt; ces métaux ne sont pas oxydés, jusqu'à ce qu'on obtienne une matte blanche d'environ 70 pour 100. Cette matte est alors rôtie de manière à produire un fond métallique. Vers la fin de la première période du rôtissage, au moment de fermer les orifices du four et avant la fusion qui précède la coulée, on ajoute de 150 à 250 kilo. de pyrites arsénicales. On coule dans un lit de sable ordinaire, et quand les pains sont refroidis, on trouve sous les trois ou quatre premiers, un culot métallique où s'est concentrée la plus grande partie du nickel et du cobalt de la matte primitivement traitée. Ce culot métallique est un composé arsénical qui se brise facilement et présente une cassure grisâtre analogue à celle de la fonte.

M. Vivian constate que, comme l'arsenic est généralement associé, dans les minerais de cuivre, au nickel et au cobalt, il se produit un certain degré de concentration, toutefois peu important, dans tous les fonds métalliques fournis par le rôtissage de la matte résultant de ces minerais.

Les minerais de cuivre ou les mattes riches en nickel et en cobalt, et dans lesquels ces métaux ne sont pas oxydés, contiennent généralement une forte proportion d'arsenic; ils sont traités par la méthode ordinaire, sauf que les produits métalliques ne sont pas granulés, mais coulés en pains. Au fond du premier ou des premiers pains, on trouve un produit différent de la matte superposée, d'une densité plus élevée que celle-ci, et ayant une cassure blanche; ce produit, composé de nickel, de cobalt et d'autres matières, se sépare facilement de la matte et renferme la plus grande partie des deux premiers corps, contenus dans le minerai.

Le nickel et le cobalt sont séparés des alliages cuivreux par le

même principe, et l'on retire deux composés, savoir : une matte de cuivre et d'autres métaux, avec peu ou point de nickel et de cobalt ; et un arsénite ou *speise*, contenant presque tout le nickel et le cobalt présents. Ces alliages sont traités par les procédés déjà décrits « en les plaçant en haut de la charge » quand on introduit les matières dans le four ; ou en fondant le métal granulé avec des substances contenant du soufre et de l'arsenic, et en procédant ainsi qu'on l'a dit, mais sans mélange de charbon.

Les composés arséniés renferment habituellement de 1 à 12 pour 100 de nickel et de cobalt, et de 15 à 50 pour 100 de cuivre combiné avec du fer, de l'antimoine et d'autres matières. Ces composés impurs sont pulvérisés ou granulés, puis grillés à la façon des minerais de cuivre. Le produit grillé est fondu avec addition de soufre et de silice, et avec une quantité suffisante d'arsenic pour se combiner avec le nickel et le cobalt. On recommande le sulfate de baryte pour fournir le soufre ; les pyrites arsénicales, l'arsenic, et le sable ordinaire, la silice. Le mélange actuel se compose de 12 pour 100 de silice, 10 pour 100 de pyrites arsénicales, 8 pour 100 de sulfate de baryte, pour 70 du produit arsénié, et une partie de charbon pour 4 parties de sulfate de baryte. Cette fonte produit : 1° — un régule contenant du cuivre, de l'antimoine, du zinc, du fer, du plomb, de l'argent et tous autres métaux présents, ainsi qu'une faible portion de nickel et de cobalt ; 2, — un *speise* formé de nickel et de cobalt, en même temps que des autres métaux, qui auront pu passer dans le speise, ce qui vaut mieux que de courir le risque de laisser dans le régule, faute d'arsenic, une portion notable de nickel et de cobalt ; 3° — une scorie composée principalement de fer et qui est écumée comme d'habitude ; le régule et le speise sont coulés et se séparent par le refroidissement suivant leur densité respective. Le régule est ensuite fondu lentement et coulé ; on trouve encore sous les premiers pains, après deux ou trois fusions, un produit arsénié contenant du nickel et du cobalt. Le régule est alors généralement débarrassé de nickel et de cobalt, et peut être traité pour cuivre selon le mode habituel.

Dans le cas où il ne serait pas parfaitement pur, on peut en détacher un fond cuivreux semi-arsénical, ainsi que dans le cas du régule de cuivre ordinaire, déjà décrit, ce qui fait disparaître ou à peu près les dernières traces de nickel et de cobalt. Le produit arsénié de cette seconde opération est débarrassé de la plus grande partie de ses impuretés; il renferme une proportion beaucoup plus forte de nickel et de cobalt; mais dans le cas où il ne serait pas assez pur pour être livré au commerce, ce qui arrive ordinairement, il est de nouveau pulvérisé ou granulé, grillé et fondu, et traité par la méthode décrite, jusqu'à ce qu'on obtienne un *speise* d'une pureté suffisante.

Élimination de l'or et de l'argent. — En fondant des minerais de cuivre aurifères ou argentifères, l'or et l'argent peuvent être concentrés, plus ou moins, dans les *fonds cuivreux* recueillis dans le procédé d'épuration *(selecting process)*; mais, à moins de reconrir à ce procédé, ils restent épars dans la masse du cuivre. En 1856, un brevet fut accordé à M. Hussey Vivian et autres (1) pour la fabrication du cuivre et l'extraction de l'or et de l'argent des minerais. Les fonds cuivreux imprégnés de ces métaux précieux sont granulés dans l'eau froide, réduits ensuite en oxyde par le grillage et de façon à pouvoir être pulvérisés dans un mortier. Un four de grillage ordinaire peut oxyder trois tonnes de cuivre en 72 heures. Cette méthode d'oxydation par granulation ou par grillage, ainsi qu'on le verra plus tard, n'est pas nouvelle. Un mélange composé de 800 kil. d'oxyde pulvérisé, de 1,300 kil. de minerai de cuivre sulfureux à la teneur d'environ 30 pour 100 de soufre, donne, après fusion, une matte contenant environ 40 pour 100 de cuivre. On parvient au même résultat en fondant l'oxyde avec des premières mattes (matte bronze) crues et des matières siliceuses. Il se produit habituellement, par ce procédé, un petit bouton métallique très-aurifère. Il faut ajouter suffisamment de matières sulfureuses

(1) Date du brevet, 22 décembre, A. D. 1856. Ce brevet a été pris, outre M. Vivian, par M. B. Gustave Herman, directeur de ses usines d'argent, et par M. W. Morgan, directeur des fonderies de cuivre d'Hafod.



pour convertir la presque totalité de l'oxyde de cuivre en matte. En grillant et en fondant par la méthode ordinaire, la matte se transforme en matte blanche *(white metal)*, d'une teneur d'environ 70 pour 100 de cuivre, que l'on soumet à l'épuration *(selecting process)*, de manière à produire *un régule léger* et un *fonds métallique*. Dans un four ordinaire une charge de 2 tonnes donne de bons résultats avec 1,500 kilo. de matte, et 250 à 300 kilo. de *fonds cuivreux*; presque tout l'or des minerais se trouve dans ces fonds, mais s'il en reste une quantité notable dans la matte, une seconde épuration la sépare et la concentre dans les fonds. D'après les brevetés, le plomb, l'arsenic et l'antimoine se rencontrent collectivement ou séparément, dans les fonds de cuivre aurifère, et la présence de ces métaux y facilite matériellement la concentration de l'or. Ils conseillent, en l'absence de ces métaux ou de l'un d'èux, d'ajouter du plomb à l'état de litharge ou de minerai, pour favoriser la conversion de l'oxyde en régule. Les fonds métalliques, ainsi formés, sont soumis à diverses reprises aux procédés de granulation, d'oxydation, de conversion en matte et de concentration par l'épuration, jusqu'à ce que l'or soit associé au cuivre, dans une proportion telle, qu'on puisse lè séparer économiquement par l'une des méthodes connues. Une fois l'argent concentré dans les fonds, on le sépare du régule par un procédé spécial qui sera décrit plus tard.

En 1846, nous avons fait des expériences en grand, sur du cuivre contenant beaucoup d'argent et un peu d'or. Le métal en lingots fut converti en sulfure, en le chauffant dans de grands creusets, avec addition graduée de soufre. Quand la conversion n'était que partielle, le métal des fonds était beaucoup plus riche en argent et en or que les lingots primitifs, mais le régule dont il était couvert retenait une proportion considérable d'argent, de même qu'une quantité notable d'or.

Jars(1) avait, en 1781, proposé une méthode fondée exactement

(1) *Voyages métallurgiques*, t. 3, page 285.

sur le même principe que celui énoncé dans le brevet de MM. Vivian; c'est-à-dire la séparation du cuivre de l'or, en convertissant le premier en sulfure.

Nous citons Jars : « Il est plus que prouvé, que si l'on avait du « cuivre aurifère, ce procédé serait encore plus avantageux que « pour l'argent, puisque le soufre a plus d'affinité avec lui que ce « dernier métal, et que sa pesanteur spécifique est moindre que « celle de l'argent. » Le procédé dont s'agit, est celui qui consiste à fondre l'argent aurifère mélangé à des pyrites de fer, dans un petit fourneau à vent, de façon *à minéraliser* l'argent; c'est-à-dire à le convertir en sulfure et à faire déposer l'or. « Dans le « cas où l'on aurait beaucoup de ces cuivres aurifères, comme cela « peut arriver dans une mine, la séparation de l'or du cuivre, « après qu'il aurait été minéralisé, s'en ferait très-bien avec la li- « tharge, dans un fourneau à réverbère; car, quoique l'or ait plus « d'affinité avec le cuivre qu'il n'en a avec le plomb, par l'inter- « médiaire du soufre, l'or se trouvant dégagé du cuivre, s'unirait au « plomb qui, dans le rôtissage, prend la forme métallique. » La matte (ou le *plachmall*) privée d'or, brisée en morceaux, est ensuite comme à l'ordinaire, grillée et fondue pour le cuivre, dans un four à manche.

Jars conclut ainsi : « Que de matières d'argent et cuivre tenant or, « qui se trouvent tous les jours dans le commerce, que l'on regarde « comme ne méritant pas le départ ou la séparation et que l'on tra- « vaillerait, avec le plus grand avantage, par la méthode que je « viens de décrire ! »

Il est remarquable combien on trouve de renseignements précieux, enfouis dans les anciens traités de métallurgie, regardés aujourd'hui comme inutiles et tombés en désuétude. Combien de brevetés modernes réclament à leur profit propre, des inventions connues et pratiquées bien longtemps avant leur naissance !

Nous avons souvent constaté des traces d'or et même mieux que des traces, dans le cuivre métallique, notamment dans celui des minerais de l'Amérique du Sud, sans pouvoir cependant en préci-

ser la provenance. Le Dr. Lyon Playfair nous a communiqué à ce sujet, il y a quelques années, le fait suivant sur la présence de l'or dans le cuivre. Dans une grande fabrique de produits chimiques où le sulfate de cuivre se préparait en faisant dissoudre le cuivre dans l'acide sulfurique, le résidu insoluble formé, était de temps à autre mis de côté. Ce résidu n'avait pas été, fort heureusement, rejeté ; on vint à en offrir une faible somme ; mais cette offre, eu égard à la personne qui la faisait, excita des soupçons et fut refusée ; on trouva que le résidu, regardé jusque-là comme sans valeur, contenait pour 700 liv. st. (17,500 fr.) d'or.

Supériorité du cuivre par la méthode Galloise telle qu'elle était pratiquée autrefois. — Un fondeur des plus capables nous a assuré que par l'ancienne méthode, désignée par *rôtissage sec*, on fabriquait de bien meilleur cuivre.

Les pains de matte étaient exposés, pendant la plus grande partie du *rôtissage*, à un degré de chaleur insuffisant pour les fondre, et l'opération se répétait souvent trois fois, jusqu'à ce qu'on eût obtenu du *cuivre à ampoules (blister copper)*. De cette façon, l'étain, l'antimoine, l'arsenic, etc., étaient plus complétement éliminés, qu'actuellement, par le *rôtissage humide*, dans lequel la matte est fondue rapidement (pas toujours, pourtant) et maintenue *en ébullition* jusqu'à ce que le soufre en soit expulsé et qu'il se forme du cuivre brut *(blister copper)*. Cette méthode, plus économique que l'ancienne, il est vrai, altère la qualité du cuivre.

Pertes du cuivre dans la méthode galloise.

Cuivre absorbé par la sole des fours. — Les soles en sable des fours sont nécessairement poreuses et s'imprègnent de cuivre ; leur épaisseur, autrefois beaucoup plus grande, déterminait une infiltration plus considérable. La quantité de cuivre accumulé dans les fondations de quelques vieux fourneaux est presque incroyable. Ainsi, à Swansea, d'après des renseignements dignes de foi, on n'avait pas retiré moins de 65 tonnes de cuivre, des maçonneries

d'un seul fourneau. On voit dans la collection métallurgique du Musée de géologie pratique, un gros bloc de cuivre bien cristallisé, donné par M. William Edmond ; il a été trouvé au-dessous d'un fourneau, dans le sol, à une profondeur de 4 mètres. Un des principaux fondeurs de Swansea nous disait, qu'en 1848, un de ses parents avait acheté des vieilles fonderies et retiré de la démolition des fours une quantité de cuivre dont la valeur dépassait de beaucoup le prix d'acquisition. Suivant un autre fondeur, voici quelques faits à signaler à ce sujet : au bout de quelques années de service, un fourneau de fusion, de dimensions ordinaires, pouvant fondre une charge de 1,200 kilo., absorbe de 4 1/2 à 5 tonnes de cuivre ; la sole d'un four à *métal fin* peut en retenir de 7 à 8 tonnes ; enfin un *four d'affinage*, de 8 à 9 tonnes. Un *four d'affinage* avec *sole neuve* peut absorber jusqu'à 5 tonnes de métal à la première charge (1).

Perte de cuivre pendant la fonte. — La perte annuelle de cuivre, pendant la fonte, peut être très-considérable ; elle a surtout lieu avec les scories qui n'en contiennent pas moins de 0,5 pour 100, en moyenne. Quand on a vu les accumulations prodigieuses de ces scories aux abords des usines de Swansea, on peut alors seulement, se faire une idée exacte de l'importance de ce déchet, en réfléchissant que 100 tonnes de scories renferment 1/2 tonne de cuivre. Les efflorescences vertes qu'on remarque sur les murs bâtis avec des scories, aux bords de la route qui mène aux usines d'Hafod et ailleurs, impressionnent désagréablement l'esprit de quiconque parcourt ce district. M. Le Play estime que la perte en

(1) M. W. Morgan, directeur de l'usine d'Hafod, nous a montré, lors de la récente visite (Juin 1866) que nous venons d'y faire, un four d'affinage dans lequel on avait introduit la sole d'un vieux four. Cette sole pesant près de 40 tonneaux, détachée avec soin, avait été transportée d'une seule pièce, à l'aide d'une grue hydraulique et replacée en entier sur le fond d'un four neuf, qu'on avait ensuite recouvert de sa voûte. Il paraîtrait que grâce à cette opération on utilise d'abord avec plus de profit les vieilles soles et qu'ensuite on évite d'une manière à peu près complète les déchets considérables qu'on éprouve toujours avec les nouvelles soles.

(*Les Traducteurs*).

cuivre, dans les scories des fours à fondre les minerais, est de 2, 8 pour 100 du total du cuivre obtenu.

En admettant qu'on fonde environ 30,000 tonnes de cuivre par an, il en résulterait qu'on perd, chaque année, 840 tonnes de métal, c'est-à-dire, en prenant 100 liv. st. pour prix moyen de la tonne, une valeur de 84,000 liv. st. (2,100,000 fr.).

Pour diminuer la perte provenant de la diffusion de la matte en grenaille dans la scorie des fours de fusion, M. Edmond a proposé de disposer les fourneaux et de régler la fusion, de façon à ce que l'on puisse faire couler, sans l'écumer, la scorie de quatre fours dans un puisard; on aurait ainsi un volume considérable de scories, qui resteraient pendant longtemps liquides à l'intérieur, et la matte échappée du fourneau se déposerait en masse au fond du puisard.

Il s'échappe un peu de cuivre sous forme de *pluie* (*copper rain*); mais cette perte est sans doute très-insignifiante. Sir William Logan, autrefois fondeur à Swansea, et depuis nombre d'années directeur du *Geological Survey* du Canada, assure qu'on recueillait annuellement presque une tonne de cuivre, dans l'une des fonderies de Swansea, sur les toits des bâtiments qui abritaient les fourneaux d'affinage.

L'entraînement de particules cuivreuses, dans les courants de fumée de divers fourneaux, est encore une source de déchet; mais, d'après M. Vivian, cette perte, qu'on aurait exagérée d'une manière absurde, a très-peu d'importance (1).

M. Le Play fait à ce sujet l'observation suivante (2) : ..... « J'ai pu néanmoins constater que toutes les cheminées de fours gallois livrent passage à des matières pulvérulentes qui toutes contiennent du cuivre. Ces matières peuvent se recueillir à la partie supérieure des plus hautes cheminées et sur les toits au travers desquels ces cheminées débouchent. Elles sont fort riches dans les fourneaux de rôtissage et d'affinage; elles ont même une teneur notable dans

(1) *Proceedings*, etc., p. 19.
(2) *Description des Procéd. Métallurg.*, etc., page 462.



les cheminées des fours où se grillent les plus pauvres minerais. J'ai même eu l'occasion de constater l'entraînement de ces poussières cuivreuses dans des circonstances où l'on n'aurait guère soupçonné que cette cause de perte pût subsister. Le propriétaire d'une fonderie galloise, désirant condenser l'acide sulfureux des fours de grillage, au lieu de le rejeter dans l'atmosphère, fut amené, par la disposition de ses ateliers, à conduire le gaz du grillage par de larges canaux horizontaux; ces gaz n'arrivaient à l'appareil de condensation qu'après avoir parcouru dans ces canaux une distance de 100 mètres, avec la très-faible vitesse de $0^m,70$ par seconde. Cependant, à une si grande distance des fours, l'appareil de condensation, composé essentiellement d'une sorte de pluie artificielle, déterminait le dépôt d'une quantité considérable de poussières qui tenaient 3 pour 100 environ de cuivre métallique, et dont l'analyse approximative a donné : »

Oxyde cuivrique (Cu O)	3,5
Oxyde ferrique	22,0
Silice, alumine, chaux et magnésie	55,5
Acide arsénieux, poussière de carbone	19,0
	100,0

M. Le Play veut sans doute faire allusion à M. Vivian et aux usines d'Hafod, et il est évident qu'à ses yeux, cette perte de cuivre dans les carnaux, est beaucoup plus considérable que ne le pensait celui-ci. En l'absence de données plus positives, on ne peut formuler, ni se faire une opinion bien arrêtée. Cependant d'après ce que nous avons pu voir, nous sommes disposé à croire que ce déchet des fonderies n'est pas insignifiant. Pendant le grillage, les minerais pyriteux décrépitent beaucoup, et produisent une quantité de poussière presque impalpable qui peut facilement s'échapper, assez lentement, il est vrai, dans les courants gazeux qui traversent le fourneau.

Un des meilleurs fondeurs nous a affirmé que, tout en rendant le métal de bonne qualité, la présence de beaucoup de spath fluor

dans les minerais, diminuait le rendement de cuivre. Il a recueilli à ce sujet des preuves certaines, en faisant fondre de grandes quantités de minerais d'une mine bien connue, et dont nous devons taire le nom. Il semblerait qu'une portion du cuivre se volatilise à l'état de fluorure.

Ce fondeur introduisit dans le fourneau un peu de minerai brut de la mine en question, et il s'échappa des vapeurs blanches et épaisses, pendant que la charge s'élaborait; le *métal* (la matte) était plutôt *poussé que retardé*; il est difficile d'en comprendre à présent la cause. Nous avons vu précédemment que le spath fluor peut se décomposer dans ces conditions; Faraday, on s'en souvient, a découvert aux usines d'Hafod, de l'acide fluorhydrique dans l'eau qui avait été exposée à la fumée des carnaux des fours de grillage. Certains phénomènes métallurgiques très-intéressants, au point de vue du fluor, n'ont pas encore été bien étudiés. Autrefois, dans le traitement du cuivre, on se servait généralement comme flux, de spath fluor; aujourd'hui il est rarement employé.

Le cuivre des soles ne doit pas être regardé comme perdu, car on peut le retrouver en les brisant et en les faisant repasser aux fours; mais un certain déchet est toujours inévitable.

M. Malmqvist estime qu'à Atvidaberg, le déchet total de cuivre est d'environ 0,25 ou 1/4 pour 100 des matières brutes traitées. Les scories rejetées contiennent 0,5 ou 1/2 pour 100 de cuivre et représentent la moitié du poids ou 50 pour 100 des matières brutes.

Observations sur divers perfectionnements apportés à la fonte du cuivre.

Granulation des mattes. — Un brevet fut accordé pour cette méthode à Thomas Williams en 1778 (1).

Fourneaux. — En 1815, William Bevan le jeune et Martin Be-

(1) A. D. 1778, 7 mai, n° 1191.

van prirent un brevet pour le chauffage des fours de grillage par la flamme perdue des fours de fusion (1).

Fonte du métal grossier (matte bronze) *avec des minerais de cuivre non sulfurés.* — Un brevet fut accordé pour ce procédé à Joseph Jones. en 1828 (2). Les proportions doivent être calculées pour produire une matte ayant autant que possible la composition d'un oxyde cuivreux pur. On recommande l'usage d'un four à réverbère, d'environ 3m,35 de longueur sur 2m,15 à 2m,45 de largeur, pour opérer sur une tonne de matte mélangée avec la quantité convenable de minerai. Ce procédé a pour avantage de faciliter l'élimination « du fer, du soufre et des autres impuretés des minerais de cuivre » et d'économiser le combustible qui autrement serait employé à griller. Il est difficile de comprendre sur quel principe est fondé ce brevet. Le procédé consiste essentiellement à fondre la matte avec des matières riches en oxyde de cuivre; mais les *scories de rôtissage* et d'*affinage* sont des matières de ce genre, et on s'en servait depuis bien longtemps. Cependant, en 1848, ce moyen fut de rechef breveté au profit d'Alexandre et d'Henry Parkes (3).

Fours. — En 1838, Nicolas Troughton prit un brevet « pour des perfectionnements apportés à l'extraction du cuivre de ses minerais, » parmi lesquels figurait l'insufflation d'un courant d'air froid, ou mieux encore chauffé à 260° C., dans les cendriers fermés des fours à reverbère (4). Julien Adolphe Detmold s'attribua plus tard cette invention, dans un brevet qui lui fut accordé en 1843 (5); et, en 1849, Thomas Symes Prideaux le fit breveter à son profit sous le titre de : Perfectionnements aux fours à puddler et autres (6). La compagnie des forges d'Ebbw-Vale, dans le Monmouthshire, acheta l'invention de Detmold, et après l'avoir appliquée pendant

(1) A. D. 1815, 12 juillet, n° 3938.
(2) A. D. 1828, 17 juillet, n° 5676.
(3) A. D. 1848, 11 novembre, n° 12325.
(4) A. D. 1838, 22 mai, n° 8075
(5) A. D. 1843, 18 octobre, n° 9911.
(6) A. D. 1849, 30 août, n° 12750.

quelques années à ses fours à puddler, elle fut attaquée en contrefaçon par Prideaux. Il s'en est suivi un procès coûteux, qui n'aurait pas été possible, si les employés de la Couronne apportaient le moindre discernement dans la concession des brevets. Il est tout aussi indélicat de la part de la Couronne que d'un particulier, de vendre le *même* article à deux ou plusieurs personnes et de les laisser froidement s'en disputer la possession. On a commis dans ce genre, au nom de la loi, et on commet encore si souvent de telles injustices, qu'il est grand temps que le système absurde des brevets soit réformé et basé sur des principes plus équitables et plus rationnels (1).

Fours. — En 1843, MM. Edward Budd et William Morgan, des usines d'Hafod, obtinrent un brevet pour « des perfectionnements apportés au traitement et à la réduction des minerais de cuivre, et à la construction des fours pour fondre et griller ces minerais ; » une partie de ces perfectionnements est applicable à d'autres minerais » (2). On y trouve « un mode de construction des soles des fours de rôtissage et de fusion du cuivre, » appelés fours à minerai, fours à métal, et à rôtir, — « de telle façon que les surfaces inférieures peuvent être maintenues froides par l'air ou par un autre fluide ». La sole en sable du four, est supportée par un châssis formé de plaques de fonte. M. Morgan nous a appris lui-même que les soles ainsi construites n'avaient pas réussi et avaient été abandonnées depuis longtemps.

Ce serait perdre son temps que d'indiquer seulement les prétendus perfectionnements qui ont donné lieu, en Angleterre, pendant ces vingt dernières années, à des prises de brevet. Quelques-uns des inventeurs étalent une ignorance si déplorable des premiers éléments de la chimie, et un tel manque de pratique, qu'il serait difficile, avec les données actuelles de la science, de les admettre.

(1) Depuis que ceci a été imprimé, le jugement a été rendu, à notre avis, très-justement en faveur des défendeurs.

(2) A. D. 1843, 18 décembre, n° 9999.



MÉTHODE NAPIER

Cette méthode a été brevetée en 1846 (1), et pratiquée pendant quelque temps aux usines de Spitty, à Loughor, près de Swansea, où nous l'avons vu fonctionner en 1848. Nous en avons alors donné, avec le concours de M. Napier, la description suivante : elle consiste en quatre opérations, qui correspondent aux quatre opérations de la méthode d'essai des minerais de cuivre, adoptée dans le pays de Galles.

On mélange des minerais sulfurés seulement, en se guidant, autant que possible, sur les rapports qui existent entre le fer et les matières terreuses et la silice.

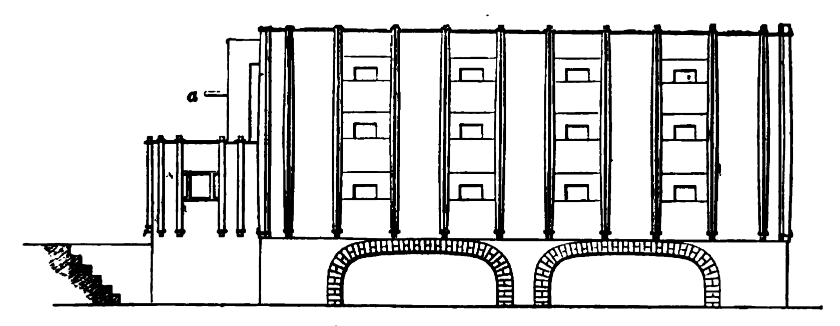


Fig. 25. — Méthode Napier. Élévation longitudinale d'un grand four de grillage.

On les grille alors pendant neuf heures, puis on les fait fondre comme à l'ordinaire pour *métal grossier* (*coarse métal*). On écume la scorie et, avant de couler, on introduit dans le four, par chaque tonne de métal, 54 kil. de sel (sulfate de soude impur), 18 kil. de chaux éteinte et 27 kil. de charbon. On mélange le tout avec le rable, puis on tient la porte de travail fermée pendant quinze minutes environ ; alors, après avoir bien rablé, on fait couler le métal dans le sable. Lorsque les pains sont pris, on les immerge dans des cuves d'eau, où ils ne tardent pas à se désagréger. Il se

(1) James Napier, *Perfectionnements apportés à la fonte des minerais de cuivre.* A. D. 1846, 20 juillet, n° 11,301.

fait une solution alcaline dans laquelle, si les minerais contiennent

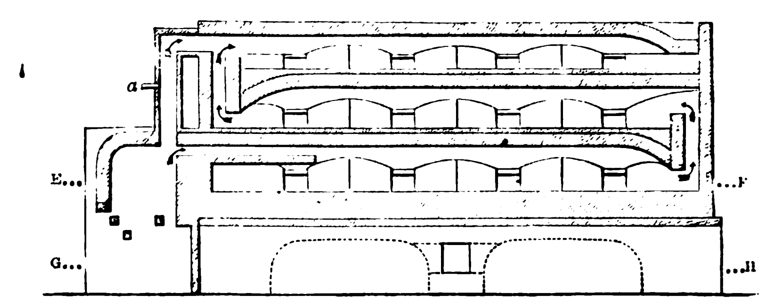


Fig. 26. — Méthode Napier. Coupe verticale sur AB, fig. 27, d'un grand four de grillage.

de l'étain et de l'antimoine, ces métaux se dissolvent. Au bout de

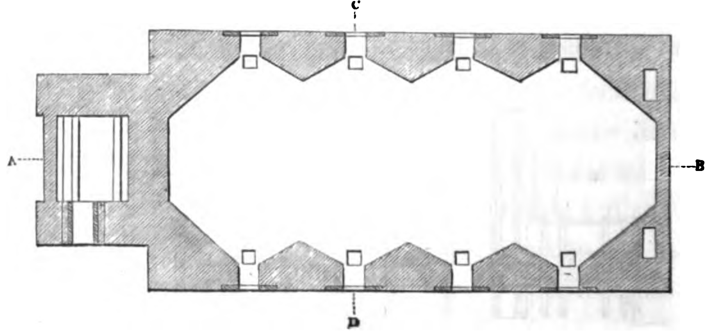


Fig. 27. — Méthode Napier. Coupe horizontale sur EF, fig. 26, d'un grand four de grillage.

quatre heures, on fait écouler la lessive qu'on rejette, et on lave

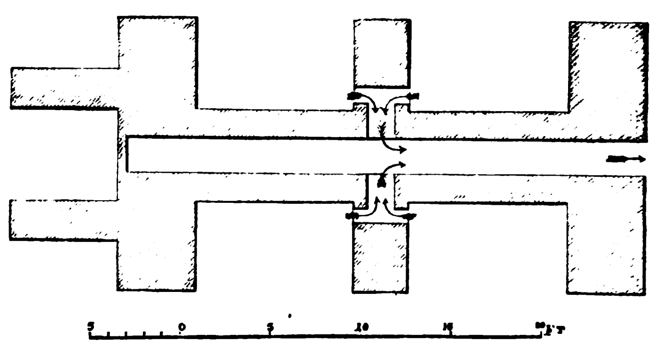


Fig. 28. Échelle métrique : 0 mètre 008 par mètre.
Méthode Napier. Four de grillage. Coupe horizontale sur C D, fig. 26.

bien la poudre désagrégée dans l'eau. Cette poudre lavée est grillée lentement, à une chaleur douce, dans de grands fours de grillage

à trois étages superposés; les dessins de ce four ont été gravés sur les originaux de l'usine. Après la description des fours ordinaires de grillage, d'autres explications seraient superflues. Il y a pourtant un point sur lequel il convient d'attirer l'attention; c'est que le foyer peut, si cela est nécessaire, communiquer avec la sole supérieure en tirant le registre *a*, (fig. 25, 26). On grille quatre tonnes de matte broyée, pendant 9 heures, sur chaque sole, successivement en commençant par la plus élevée, de sorte que le minerai est soumis à un grillage gradué; la température du grillage s'accroît de la sole la plus basse à la plus élevée. Le grillage de 12 tonnes de matières broyées se continue pendant 27 à 30 heures. La composition de la matte lavée avant le grillage, en tenant compte d'un peu de silice adhérente, est approximativement celle-ci :

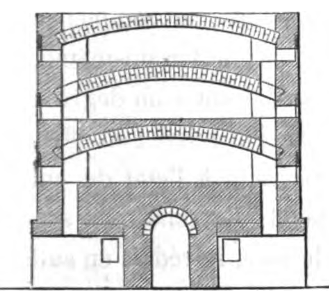


Fig. 29. Méthode Napier. Four de grillage. Coupe verticale sur CD, fig. 27.

Cuivre	33
Fer	36
Soufre	27

La poudre grillée contient environ 45 pour 100 d'oxyde de cuivre et 52 pour 100 d'oxyde de fer mélangés. Elle est alors fondue avec autant d'anthracite fin que le cuivre en exige pour se réduire; on ajoute aussi un peu de silice pour qu'elle puisse se combiner avec l'oxyde de fer et protéger le four. On obtient, par ce mode de fusion, du cuivre métallique avec environ 1 1/2 pour 100 de fer métallique. Si l'on a à sa disposition des minerais *non* sulfurés, on les mélange avec la poudre grillée lavée et l'anthracite. L'un tient lieu de flux à l'autre, remplaçant la silice nécessaire pour réduire l'oxyde de fer produit pendant le grillage. Dans ce cas, aucune des scories n'est refondue, et en les essayant, ce qui ne s'oublie jamais, on trouve qu'elles ne contiennent pas une quantité

sensible de cuivre. Le cuivre se trouve, ainsi réduit, dans un état convenable pour être affiné ; il contient seulement du fer et point de soufre. On le fait fondre aussi promptement que possible, en ayant soin d'éviter la présence de matières charbonneuses ; il faut bien rabler le bain de temps à autre. Le fer est oxydé en huit ou dix heures, et sur la surface du bain métallique surnage une scorie qu'on écume ; alors, si cela est nécessaire, on commence le brassage à la perche. Quelquefois cependant, le fer lui-même, en s'oxydant produit l'effet du brassage, en réduisant à un degré convenable l'oxydule qui peut se trouver dans le cuivre ; en effet, on constate quelquefois que ce métal est parvenu à l'état de cuivre malléable *tough pitch*, sans bouillonnement. Le sulfate de soude, mélangé avec le charbon et lancé dans le four, se réduit en sulfure de sodium, qui est uniformément répandu à travers le *métal grossier* (*coarse metal*), probablement à l'état de combinaison chimique. Quand les pains sont déposés dans l'eau, le sulfure de sodium se dissout lentement, puis la masse entière se désagrège et se convertit en poudre impalpable.

Comme les sulfures d'étain, d'antimoine et d'arsenic sont de puissants *acides du soufre*, et que le sulfure de sodium est une *base* énergique, on conçoit que si l'un de ces métaux se trouvait dans les minerais, il serait dissous pendant la désagrégation et le lavage ultérieur, sous forme de sels de soufre solubles. Nous avons examiné une dissolution obtenue de cette façon, et elle contenait comme on pouvait s'y attendre, l'antimoine présent dans le minerai. En pratique, on a cependant trouvé que l'expulsion de ces métaux était loin d'être complète, et pour une cause ou l'autre, ce nouveau procédé de fonte a été promptement abandonné, pour reprendre dans la même usine, l'ancienne méthode. Cette usine fut achetée il y a quelques années par MM. Williams et Vivian, qui, dit-on, tirèrent des soles et des autres matériaux des fours une quantité de cuivre bien plus considérable qu'on ne l'avait estimée ; ce bruit est-il fondé ou non ? Certes, la chose n'est pas improbable.

Cette usine, devenue la propriété de ces fondeurs, a été fermée depuis lors.

MÉTHODE RIVOT ET PHILLIPS

Cette méthode fut suggérée en 1845, par M. Rivot, professeur de docimasie à l'École des Mines de Paris, et M. Phillipps, durant le cours des tentatives faites à cette époque en Angleterre, pour extraire le cuivre métallique, par une action de courants voltaïques, des minerais sulfurés préalablement grillés. Les détails suivants sont extraits d'une description manuscrite.

Des minerais sulfurés de cuivre, exempts d'étain, d'antimoine et d'arsenic sont réduits en poudre et grillés à une chaleur modérée, terminée par un bon coup de feu. On charge, dans un four à réverbère bien chaud, un mélange de minerai grillé avec de la chaux ou du sable et des scories d'une opération précédente, en quantité suffisante pour déterminer la fusion complète de la matière, afin que tout le cuivre existe à l'état de silicate dans la masse fondue. Quand tout est bien fondu, on introduit alors dans le bain des barres de fer plates, en engageant leurs extrémités dans les cannelures disposées à la paroi opposée à la porte de travail, et de part et d'autre du trou de coulée. Le cuivre est précipité du silicate par le fer, et tombe sur le bas de la sole d'où on le fait couler; il se forme une proportion équivalente de silicate de protoxyde de fer. Il faut avoir soin de maintenir les barres de fer plongées dans le bain liquide, au-dessus de la surface du cuivre qui s'accumule en dessous, et qui, au contact de ces barres, deviendrait très-ferreux. Il est nécessaire aussi, de jeter quelque peu de charbon sur le bain, pour empêcher le protoxyde de fer en combinaison avec la silice de passer à un plus haut degré d'oxydation, ce qui diminuerait la fluidité de la masse et nuirait à la complète séparation du cuivre.

Lorsque des minerais de cuivre tenant de l'étain, de l'antimoine et de l'arsenic sont soumis à ce traitement, ces métaux passent plus ou moins complétement dans le cuivre réduit. Cette méthode a été expérimentée à Grenelle, près de Paris, en opérant avec des charges

de minerai grillé de 150 à 170 kilo. On a constaté « que l'action des barres de fer, sur un silicate métallique fondu contenant de 2 à 3 pour 100 de cuivre, est énergique et rapide, et que trois à quatre heures suffisent pour appauvrir la scorie jusqu'à la teneur de 0,004 à 0,006; le cuivre obtenu est exempt de fer.»

On a calculé qu'avec des minerais rendant 8 pour 100 de cuivre, les frais spéciaux rapportés à 1,000 kilo. de cuivre obtenu seraient de 320 fr., et avec des minerais de 25 pour 100 de rendement, 102 fr. seulement. On a estimé en outre qu'avec des minerais d'une teneur de 8 pour 100 de produit, la balance en faveur de ce procédé, comparé à la méthode galloise, ne serait pas moindre de 17 pour 100 pour les frais de traitement de 1,000 kilo. de minerai, ou de 175 francs par 1,000 kilo. de cuivre.

Comme cette méthode n'a jamais été adoptée, il est à présumer que les avantages annoncés par les inventeurs, n'ont pas répondu à leur attente (1).

Fonte des scories riches de cuivre, au demi-haut fourneau.

En 1859, M. Hussey Vivian prit un brevet (2) pour des perfectionnements apportés à la fonte des minerais de cuivre; ils sont décrits dans le mémoire annexé à ce brevet, qui est tombé en déchéance, parce que l'inventeur négligea de remplir les conditions usitées.

Autrefois, la méthode ordinaire de fusion des minerais de cuivre sulfureux consistait à les griller, d'abord à un degré suffisant, pour les amener ensuite à l'état de matte, riche d'environ 33 pour 100 de cuivre, que l'on grillait de nouveau, de façon à obtenir, en la refondant, une seconde matte beaucoup plus riche dont on retirait le cuivre, à l'aide d'autres opérations successives. On a reconnu que si le premier grillage est poussé assez loin pour produire une matte tenant plus de 33 pour 100, la scorie qui l'accompagne

(1) Comp. rend., t. XXIV, p. 617, et t. XV, p. 789. — Voir *Annales des Mines*, 4e série, t. XIII, 1re livraison, pages 251 à 268.

(2) A. D. 1859, n° 962.



contient une proportion considérable de métal, et comme le but des fondeurs est d'obtenir des scories qu'on puisse rejeter sans craindre un déchet sérieux de métal, on évite autant que possible de pousser le premier grillage au delà du point indiqué.

Or, d'après l'invention de M. Vivian, le grillage est d'abord poussé assez loin pour produire, après la fusion, une matte riche, semblable à celle que l'on obtient ordinairement après deux grillages et après deux fusions, et renfermant 70 pour 100 de cuivre, à moins qu'on n'ait besoin d'une matte un peu moins riche pour faire du cuivre *best selected*. On fond alors la scorie, riche en cuivre, dans un demi-haut fourneau ; moyennant cette opération, on produit une nouvelle quantité de matte et une scorie nette et plus uniforme ; l'on évite aussi la perte que font subir les négligences et l'imperfection du traitement des scories. Le combustible employé se compose entièrement ou en partie, du charbon et des escarbilles qui tombent à travers les grilles des fours de fusion et de grillage gallois ; ces résidus, ne pouvant pas être brûlés utilement dans les mêmes fours, étaient perdus.

On a également recours au demi-haut fourneau pour réduire les scories rouges ou cuivreuses provenant des opérations postérieures à la formation des mattes ; on retire de ces scories du cuivre métallique, au lieu de matte, comme il est maintenant d'usage. On a reconnu qu'avec ce procédé, le cuivre avait l'avantage d'être exempt des impuretés contenues dans les scories ; l'action réductive du haut-fourneau enlève beaucoup d'impuretés que les fourneaux à réverbère séparent difficilement, et la qualité du cuivre en est améliorée. On traite encore de la même manière, c'est-à-dire au demi-haut fourneau, les minerais qui ne contiennent pas de soufre, et l'on en retire également du premier jet, du cuivre métallique, au lieu de réduire comme à présent à l'état de matte le cuivre qu'ils contiennent, en les fondant avec une matte tenant un excès de soufre, ce qui exige l'emploi d'une proportion considérable de minerais sulfureux.

Il y avait, en 1859, aux usines d'Hafod, un demi-haut fourneau

en pleine activité, dont les flammes verdâtres lancées par le gueulard, éclairaient le voisinage pendant la nuit.

Il est à regretter que M. Vivian n'ait pas fait connaître quelles sont les *nombreuses* impuretés qui, selon lui, sont enlevées par ce système de four. Il sera démontré plus loin que certaines impuretés, bien connues pour altérer la qualité du cuivre, persistent dans le cuivre fondu au haut-fourneau. Il est possible que M. Vivian n'ait pas jugé à propos de divulguer ses propres observations à ce sujet ; et en supposant que son brevet ne soit pas annulé, il est difficile de comprendre de quel droit il revendiquerait cette *invention nouvelle.*

FONTE DU CUIVRE

DANS LES FOURS A MANCHE (*)

Jadis, tout le cuivre se fondait dans des fours de ce genre, qui sont encore en usage en Europe et dans d'autres parties du monde. En parcourant l'histoire de l'art métallurgique, rien ne frappe plus que l'aspect gigantesque des travaux de l'époque moderne comparés à ceux des temps anciens. Mais quelques pays sont restés à l'écart du progrès, et on y suit encore les méthodes de fonte appliquées dans l'origine. Les principes sur lesquels la plupart de ces méthodes reposent et les manipulations auxquelles elles donnent lieu, sont restés de tous temps les mêmes. Citons, à l'appui de cette assertion, les procédés de fusion de cuivre en usage dans les diverses parties de l'Inde. Rien n'est plus insignifiant que le champ de leurs opérations, mais, en principe, rien n'est plus correct. Les fondeurs indiens appartiennent aux classes inférieures de la société et on regarde leur occupation comme abjecte. Nous éprouvons une vive satisfaction d'offrir ici une intéressante description de la fonte des minerais de cuivre dans l'Inde ; nous en sommes redevable à notre ancien élève M. H. F. Blanford, membre du *Géological Survey* de l'Inde.

(*) Sous l'appellation de *fours à manche*, on comprend les divers genres de fours à cuve pourvus de *tuyères* et animés par des soufflets.



FONTE DU CUIVRE DANS L'INDE

Description d'une mine de cuivre natif et d'une fonderie dans la vallée de Manahuddi, Sikkim Himalaya.

Cette méthode est pratiquée par les ouvriers du Népaul dans une des vallées méridionales de Sikkim Himalaya, à quelques milles de Terai; ils afferment au gouvernement les mines dont ils tirent le minerai.

Les terrains de cette partie de Sikkim, qui s'étendent au nord de la grande faille qui court à la base des coteaux, se composent de quartz et de schiste hornblende très-feuilleté, dont les strates plongent sous un angle de 30° ou 40° vers le Nord.

Le filon, d'une faible puissance, semble parallèle à la stratification en s'inclinant très-faiblement : il renferme de la pyrite de cuivre fortement imprégnée de pyrite de fer. Les travaux conduits de la façon la plus grossière et très-irrégulièrement, n'étaient pas accessibles dans ce moment, par suite des feux qu'on avait allumés pour abattre le minerai, méthode d'exploitation autrefois très-usitée en Europe et qu'on voit encore appliquée dans quelques mines importantes. Le minerai désagrégé est ensuite détaché et brisé avec des marteaux et des coins dont voici les croquis, figure 30, ainsi que celle d'un petit pic, figure 31.

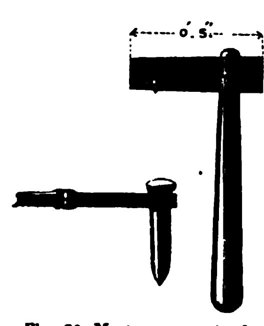


Fig. 30. Marteau et coin des mineurs indiens.

Le minerai paraît très-pauvre; il est apporté brut de la mine et débarrassé de la roche adhérente, aussi bien que possible, avec le marteau. On le pile ensuite avec un lourd maillet en pierre, sur une autre pierre légèrement creusée à sa surface et servant de mortier; à chaque coup, une femme ramène le minerai au centre; ainsi pilé, il est ensuite lavé par d'autres femmes, dans des petits baquets, de forme assez semblable à celle des cuves employées par les laveurs d'é-

tain des Cornouailles, plus petits cependant et de construction plus simple. Ce baquet est formé de six planches d'environ $0^m,30$ de largeur, plantées sur champ dans la terre, de manière à former une espèce d'auge divisée comme l'indique la figure 32. Le réservoir placé au-dessous de l'orifice est presque complétement rempli d'argile, sur laquelle passe un petit filet d'eau, facilement réglé avec un petit tampon d'argile placé dans le canal d'amenée ; l'eau pénètre, dans le compartiment inférieur, à travers l'entaille *a*.

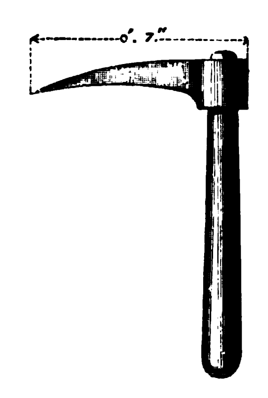


Fig. 31. Pic de mineur indien.

Une femme accroupie près du baquet, dirige et divise le filet d'eau d'une main, tandis que de l'autre elle tient, à l'ouverture *a*, une poignée de minerai pilé qu'elle laisse tomber, et qui est ainsi lavé et entraîné au fond du baquet. Lorsqu'une certaine quantité de minerai s'est accumulée, on complète le lavage, en le ramenant avec les doigts vers l'entrée et en faisant arriver un bon filet d'eau sur la masse. On continue ainsi jusqu'à ce que le minerai paraisse suffisamment propre. On jette la masse stérile rassemblée au fond du baquet; et le minerai de la partie supérieure, occupant à peu près un tiers de la hauteur, est envoyé au fourneau sans aucune autre préparation. Ce minerai se compose d'une petite quantité de pyrite de cuivre mélangée avec une forte proportion de pyrites de fer, et de gangues formées particulièment de quartz et de hornblende.

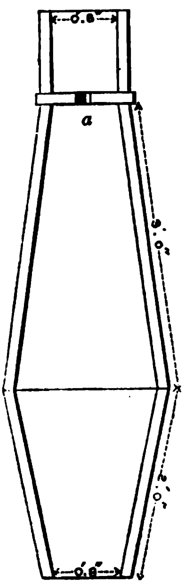


Fig. 32. Baquet de lavage des minerais.

Le fourneau, construit en argile sablonneuse sur un massif de $0^m,60$ de hauteur, a la forme et les dimensions représentées par les figures 33 et 34. L'intérieur est carré, peu profond et la sole légèrement concave.

Le mur à l'arrière du fourneau, s'élève à une hauteur de $0^m,45$ en

forme d'une pyramide tronquée ; le sommet est creux, sous forme de bassin, pour recevoir les scories à mesure qu'on les retire du fourneau. Le mur à l'avant n'a que 0^{m},15 au-dessus de la sole, tandis que les parois latérales ont une hauteur intermédiaire, soit 0^{m},30 environ au-dessus de la sole et 0^{m},15 au-dessus de la plate-forme sur laquelle reposent les soufflets.

Ces soufflets, au nombre de deux, fort simplement construits, sont placés à chaque côté du fourneau. Ce sont des sortes de

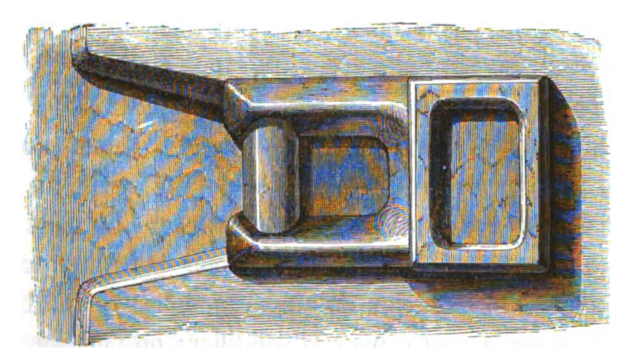


Fig. 33. Vue à vol d'oiseau du fourneau de fusion indien.

sacs en peau de bouc, sans couture, formés de la peau du corps et des jambes de devant de la bête. Le bas, c'est-à-dire, la partie de la peau qui enveloppe le cou, entoure de la même manière les buses

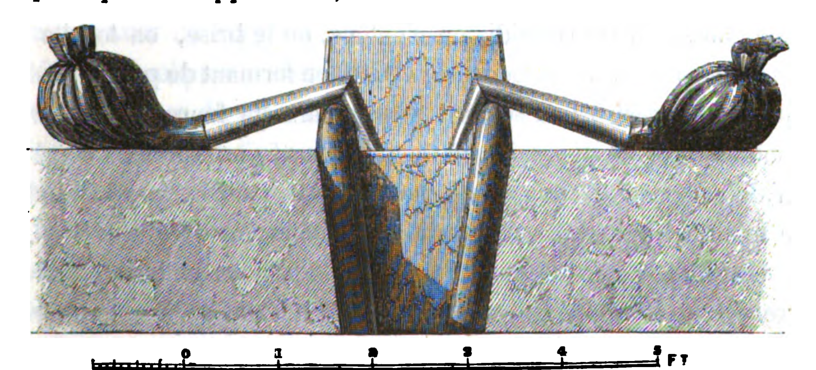


Fig. 34. Échelle métrique : 0m,048 par mètre.
Élévation du fourneau de fusion indien, vue de face.

en argile des soufflets ; l'ouverture du sac est serrée de manière à ne laisser qu'un petit orifice. Un enfant assis à côté, fait marcher le

soufflet, en lâchant et en pressant alternativement la main, suivant qu'il relève ou abaisse le sac ; d'où résulte un courant d'air efficace quoique intermittent. La buse, moulée à la main, ressemble à un chalumeau ordinaire ; elle est recourbée à angle droit, de sorte que l'un des bouts reposant sur le mur latéral du fourneau, l'ouverture de l'autre vient aboutir à $0^m,07$ ou $0^m,10$ de la sole sur laquelle le courant plonge sous angle un peu obtus. Le charbon de bois est le seul combustible employé.

La première opération ne comprend qu'une simple fusion. Dès que le fourneau est bien chauffé, on y lance quelques poignées du minerai lavé, préalablement seché et mélangé avec du charbon, puis les enfants font marcher les soufflets. On ajoute, au fur et à mesure le charbon nécessaire, jusqu'à parfaite fusion du minerai. La matte fondue forme un bain au fond du creuset ; elle est couverte d'une couche de scorie liquide sur laquelle surnage le charbon enflammé. La fusion terminée, on enlève le charbon, et on jette de l'eau sur la scorie pour la solidifier ; on l'enlève alors par morceaux avec des pinces, et on la laisse refroidir dans le petit bassin placé à l'arrière du four. On met ensuite une nouvelle charge, en répétant la même série d'opérations, jusqu'à ce qu'un pain de métal brut du poids de 4 à 5 kil. soit rassemblé sur le fond de la sole. Lorsqu'il est refroidi, on l'enlève, on le brise, on le pile et on le pétrit avec de la bouse de vache, en formant de petites boules qui sont desséchées au soleil et ensuite dans un fourneau peu profond établi avec des pains de scories rangés en cercle. Le métal grillé est ensuite fondu et affiné dans le four qui a servi à fondre le minerai ; l'opération s'y passe de la même manière.

On obtient : 1° — du cuivre raffiné qui se rassemble au fond du creuset, sous forme d'un gâteau pesant 2 à 3 kilo. ; 2° — une scorie, qui, paraît-il, n'était soumise à aucun autre traitement. Il est probable que la cendre, due à la quantité considérable de charbon de bois brûlée pendant l'opération, est suffisante pour déterminer une scorie fortement basique et permettre à la totalité du cuivre de passer à l'état métallique. Un kilogramme et demi de métal

brut ne rendait guère, dit-on, qu'un demi-kilogramme de cuivre raffiné.

On a publié en 1831, à Calcutta (1), une excellente description de la méthode indigène suivie, dans la fonte du cuivre, à Singhana dans l'Inde (Lat. 28° 6' N., et Long. 75°5' S.). Le minerai consiste en pyrite de cuivre avec gangue de quartz ; il est réduit en poudre, mélangé avec de la bouse de vache et pétri à la main dans des espèces d'auges en bois, sous forme de petits cylindres de 0m,12 de longueur et 0m,03 de diamètre. On le fait dessécher ensuite au soleil et griller en tas de 1m,25 de largeur et de 0m,45 de hauteur. On y met le feu dans la soirée, et le lendemain matin le minerai grillé, qui prend une couleur rouge, est fondu avec du charbon de bois dans un petit fourneau à vent de la construction suivante.

On étend, sur le sol d'une hutte circulaire, une certaine quantité de sable commun au milieu duquel on pratique un petit creux de 0m,30 à 0m,38 de diamètre sur 0m,05 à 0m,07 de profondeur. On y étale une couche de sable jaune fin que l'on recouvre de cendres. On forme ainsi un creuset qui, par l'action de la chaleur et de l'alcali des cendres se consolide fortement. Deux buses d'argile sont placées aux côtés opposés du foyer et une troisième au milieu; le quatrième côté reste libre pour l'écoulement des scories. Les buses sont reliées avec de l'argile humide, de manière à former un mur circulaire de quelques centimètres de hauteur, qui sert de base à la partie supérieure du four, composé de trois anneaux d'argile réfractaire posés l'un sur l'autre ; ces anneaux, épais de 0m,08 environ, ont 0m,40 à 0m,45 de diamètre extérieur, 0m,22 à 0m,25 de hauteur. On s'en sert d'une manière continue, mais la sole du four demande à être renouvelée tous les jours de la manière décrite. Des trous sont percés à la base, afin d'introduire un rable dans le four ; une petite ouverture oblique, est pratiquée également à son entrée et à la jonction de chaque buse, de façon à permettre le libre passage du courant d'air. Ces trous sont bouchés avec de l'ar

(1) *Gleanings in science* n° 36, déc. 1831. Calcutta, page 380 et suiv.

gile qu'on peut facilement enlever chaque fois qu'il est utile. Le vent est fourni par trois outres ordinaires en peau de bouc, adaptées chacune à une buse ; des hommes, des femmes et même des enfants les font manœuvrer. Avant de charger le four, on brûle dans le foyer une certaine quantité de charbon de bois pour le sécher. Chaque four consomme par jour (de 9 à 10 heures) 3 *maunds* de charbon (1 maund vaut 36 kilogrammes environ) ; on enfourne dans le même espace de temps, 2 maunds et demi de minerai pétri avec de la bouse de vache et pour fondant, 2 ou 3 maunds de scorie de fer, qui est apportée du dehors. Chaque four est desservi par quatre personnes; souvent le mari, la femme et deux enfants, dont le salaire réuni s'élève à 10 roupies (25 fr. 60) par mois. Le chef surveille et répare le four ; il relève parfois un de ceux qui manœuvrent les soufflets, tous les trois tenus sans cesse en activité. Dans la matinée qui suit la première fonte, on retire la masse de cuivre rassemblée au fond du creuset pour l'envoyer au four d'affinage, qui consiste dans un petit foyer alimenté par un seul soufflet. Le cuivre affiné est coulé dans des moules d'argile étroits et peu profonds, de 30 centimètres de longueur chacun. Les lingots pèsent de 2 à 3 *seers* chaque. (1 seers vaut 0^{kil},900). Le cuivre, très-cassant, a une teinte lilas. La fonte de cuivre doit avoir été exercée dans cette contrée pendant une très-longue période d'années, car les scories en s'accumulant ont formé une ligne de petits éminences de 10 à 20 mètres de hauteur, qui s'étendent sur une longueur de plusieurs centaines de mètres; on remarque sur l'une d'elles quatre bastions de pierre isolés.

FONTE DU CUIVRE AU JAPON

Il a paru, en langue japonaise et chinoise, sur la métallurgie du cuivre, un ouvrage très-complet, enrichi de nombreuses gravures, représentant l'exploitation des mines, la préparation des minerais, la construction des fours et les méthodes de fonte pratiquées dans ces contrées, ainsi que sur les procédés d'extraction de l'argent du

cuivre par le plomb. Le *Chinese repository* (1) a donné une traduction, malheureusement trop écourtée, de cette publication (rien que pour les outils, tels que leviers, ringards, pics, cuillères, creusets, etc., l'original que nous n'avons pas pu consulter ne renferme pas moins de cent dessins) où ont été puisés les détails suivants (2).

On exploite plusieurs espèces de minerais jaunes, noirs, rouges, gris, brillants et ternes, riches et pauvres qui sont broyés et lavés pour en enlever les gangues; le rendement des meilleurs ne dépasse pas 10 pour 100 et les plus pauvres ont une teneur de 5 pour 100.

Les minerais sont d'abord grillés dans des fours ouverts, solidement construits et abrités, où sont ménagés des carnaux pour l'admission de l'air; ces minerais sont entassés en couches, alternant avec des fagots, et, suivant le texte japonais, on y entretient le feu pendant dix ou trente jours. Les vapeurs et les fumées sulfureuses sont tellement suffocantes qu'on ne peut en approcher.

Le minerai grillé est fondu, dans une sorte de grand four, pourvu d'une rigole au fond du creuset et adossé à une muraille épaisse, derrière laquelle sont placés deux grands soufflets.

Dès que le four a été chargé de minerai et de charbon, deux hommes robustes activent les soufflets, tandis qu'un troisième se tient à l'avant, occupé à égaliser et à diviser les matières étrangères. Les scories se gonflent, surnagent et ne tardent pas à s'écouler petit à petit par la rigole où elles se solidifient; sinon on les refroidit avec de l'eau et on les enlève pour les rejeter. Quand toute la masse est bien fondue et débarrassée de ses laitiers, on recommence une nouvelle charge de charbon et de minerai grillé et jusqu'à ce que le four soit rempli. On enlève ensuite le com-

(1) De mai à déc. 1840. Canton, t. V, 19.

(2) Grâce à sa persistance et à l'intervention efficace d'un des attachés de la mission britannique au Japon, le docteur Percy a pu se procurer un exemplaire de l'ouvrage en question, le seul probablement qui soit arrivé jusqu'à ce jour en Europe. Nous avons été à même, en le feuilletant, de constater le soin tout particulier avec lequel les artistes japonais ont exécuté les gravures représentant tous les détails des travaux de mines et de métallurgie qui remontent, bien certainement, à une époque déjà fort éloignée de nous. (*Les traducteurs*).

bustible et toutes les scories qui couvrent le bain métallique; on y lance de l'eau pour solidifier la surface, puis on retire, jusqu'à ce que toute la matte soit épuisée, les galettes qui se forment successivement. A moins que le minerai ne soit trop pauvre, on doit trouver une masse de cuivre au fond du creuset. La matte retirée est grillée, puis concentrée dans une nouvelle fonte conduite de la même manière que la première.

On passe à une autre fonte sur la matte enrichie, et, dès que le four est rempli de métal liquide, on le bouche avec de l'argile, en ne laissant qu'une petite ouverture pour introduire le charbon, donner le vent et enlever les écumes qui se forment. Aussitôt que la masse est bien liquéfiée, on ouvre le four et on enlève les scories et les charbons qui viennent à la surface du bain, et, après avoir laissé tomber le feu, on y jette de l'eau et on enlève les gâteaux de matte enrichie et le cuivre noir, comme dans la précédente opération (1).

Ces gâteaux s'expédient de la mine, où ont lieu les opérations de fonte, dans une fonderie spéciale ; ils y sont fondus et raffinés sous la direction d'employés qui déterminent, d'après sa qualité, le prix du cuivre; il ne se vend pas aux particuliers. Les cuivres qu'on rencontre à Nagasaki et à Kwaski viennent de Besh-Shi, d'Akita et de Nambu, tandis que ceux qui approvisionnent le marché pour les besoins ordinaires proviennent d'autres localités.

Le nombre des fondeurs est déterminé et ne varie qu'à la suite d'infractions à la discipline ou de vols.

Le raffinage se pratique avec un foyer ouvert et soufflé ; le charbon et les scories sont retirés de la surface du métal liquide et la matte est elle-même enlevée par galettes successives sur lesquelles on projette de l'eau, etc. Le produit du raffinage consiste en une masse de métal fin, dont le diamètre est d'une coudée environ sur une demie en hauteur. On passe, par opération, 250 *cattis* (100 cattis équivalent à 58 kil.), et on en fait trois par jour.

(1) Il doit y avoir ici quelque confusion dans la marche du travail.

Le cuivre affiné est refondu dans des creusets de terre et coulé en lingots. Voici la manière de procéder : l'ouvrier tient à sa portée un seau d'eau chaude et une auge en bois, où sont placés les moules sur lesquels on étend une toile épaisse de chanvre. Quand le cuivre est fondu, la scorie enlevée et le feu tombé, on verse de l'eau chaude (pas très-chaude) dans l'auge, jusqu'au niveau des moules ; le fondeur saisit fortement le creuset avec une paire de grosses pinces en fer, et verse le cuivre dans les moules, sur lesquels on a évité, pour les empêcher d'éclater, de laisser arriver de l'eau chaude. Ensuite, on lance de l'eau sur les lingots pour les refroidir et on les enlève avec des pinces. Chaque coulée produit dix barres au plus ; elles ont de 0m,20 à 0m,25 de longueur et pèsent à peu près 10 *taels* (environ 450 grammes). « En jetant sans discernement de l'eau froide sur le moule, ou si le creuset vient à se rompre, on risquerait de provoquer des explosions qui mettraient en danger la vie des ouvriers. » Toutes les barres de cuivre qui sont envoyées à Nagasaki et à Kwaski sont fabriquées par cette méthode. On a reconnu que certains cuivres contiennent à la fois du plomb et de l'argent, ce qui les rend plus malléables, aussi sont-ils réservés pour être réduits en feuilles ou pour être étirés en fils.

Thunberg, qui accompagna l'ambassade hollandaise à Yeddo, en 1771, donne une description peu différente de ce procédé, qu'il put examiner après de vives instances (1).

Le cuivre était fondu, dans un petit fourneau à ras du sol, avec des soufflets à main ; à l'avant du four, se trouvait creusé dans la terre, un trou d'une forme oblongue et d'environ 0m,30 de profondeur. En travers de ce trou étaient posées dix barres de fer carrées, écartées d'un doigt seulement et ayant toutes une de leurs extrémités relevées. On les recouvrait d'une toile à voile qui s'enfonçait entre leurs interstices, on versait ensuite de l'eau froide jusqu'à ce qu'elle débordât de deux pouces au-dessus de la toile. Il se formait ainsi sur

(1) *Op. cit.*

la toile, entre les barres, une série de dépressions longues et étroites, où l'on coulait le cuivre avec des cuillères en fer. Il n'y a certes aucune difficulté à le couler ainsi, et de manière à en obtenir des petits lingots très-nets et très-brillants. Leur forme bien connue, dont la section transversale est presque un triangle équilatéral, avec les bords bien arrondis et la surface supérieure un peu convexe, offre ces caractères particuliers; ils ont à peu près de 0m,20 à 0m,22 de longueur et 0m,12 sur le côté. Nous avons mesuré un de ces lingots rapportés de Chine par Harry S. Parkes, consul de Sa Majesté Britannique; ils ont cependant des formes et des dimensions différentes, suivant l'usage auquel ils sont destinés. La couleur du cuivre du Japon a une belle teinte pourpre, due apparamment à une couche très-mince et fortement adhérente d'oxyde. En 1757, Robert Morris prit un brevet (1) pour façonner et colorer le cuivre de cette façon; il provenait de la fonte des minerais anglais et se purifiait par les procédés ordinaires; « ce cuivre était coulé dans des petits moules fixés à une machine qui les faisait mouvoir sur un cercle horizontal, immergé dans l'eau, » dont la température se réglait à un degré convenable. Dès que le métal était figé, il acquérait la couleur pourpre du cuivre du Japon. Quelques lingots ont été plus récemment exportés aux Indes; ils avaient environ 0m,15 de longueur et pesaient chacun 225 grammes. D'après feu Vivian on obtenait cette belle nuance rouge caractéristique en plongeant le cuivre au sortir des moules et à peine solidifié, dans un bac d'eau froide (2).

FONTE DU CUIVRE EN SUÈDE

Les principales exploitations sont représentées par les anciennes mines de Fahlun, en Dalécarlie, connues du monde entier et celles d'Atvidaberg, dans l'Ostrogothie.

(1) A. D. 1757, 9 février, n° 711.
(2) *Proceedings* etc. déjà cités page 85.

Le groupe de mines le plus important de cette dernière localité est celui de Bersbo. Les minerais se composent de pyrites de cuivre, de pyrites de fer, de pyrites magnétiques et de blende, qui forment en moyenne un tiers de la masse; ils sont mélangés d'oxyde magnétique de fer, de quartz, de felspath, de mica, de grenat; rarement de spath calcaire, et plus rarement encore de quelques traces de galène. Dans l'une de ces mines, le minerai offre des cristaux brillants de oobalt blanc, disséminés dans les pyrites de cuivre; on y rencontre également du spath fluor et quelquefois des pyrites arsénicales. Ces divers minéraux varient dans des proportions considérables. Le cuivre, les pyrites de cuivre et la blende sont quelquefois si intimement mélangés, qu'il est difficile à un œil inexpérimenté de les découvrir. Les minerais se divisent en minerais durs et en minerais tendres, suivant que le quartz et les silicates, ou les minerais sulfurés y dominent. Ils se lavent dans des trommels à mailles très-serrées, mus dans l'eau, et se partagent en deux classes : de la grenaille grosse comme des noix, et des schlichs ou sables qui sont destinés à former les couvertures des tas de grillage. Ce sont exclusivement des pyrites de cuivre, associées à des pyrites de fer et à des minéraux siliceux ; préparés, ils rendent, ceux de Fahlun 4 pour 100 de *cuivre noir*, et ceux d'Atvidaberg 5 pour 100. Les fonderies d'Atvidaberg sont situées à quelques milles de Linköping.

Les procédés de fonte en usage, sont empruntés aux usines à cuivre d'Atvidaberg, les plus considérables du royaume. M. P. D. Malmqvist, directeur de ces usines et qui passe, à juste titre, pour le plus habile fondeur de la Suède, a revu cette description, en y ajoutant des détails très-importants, ainsi que M. André Grill, le chimiste de l'usine. Nous avons puisé d'autres renseignements dans un mémoire publié en 1850, par Bredberg, autre fondeur, sur les perfectionnements introduits dans ces usines de 1844 à 1848 (1), ainsi que dans un travail postérieur de M. Julius

(1) *Bergwerksfreund*, 1850, t. XIII, 18, pages 410 et suiv.

Ahrend, directeur de la fonderie d'Oker, travail qui a paru en 1859, à la suite de sa visite à l'établissement d'Atvidaberg (1).

Fours. — On a recours à trois espèces de fours, savoir : le fourneau à fondre le minerai, le four à cuivre noir et le foyer d'affinage.

Fourneau à minerai. — Les figures 35, 36 et 37 sont copiées sur les gravures de Bredberg. La fig. 35 présente une coupe horizontale, suivant la ligne AB des fig. 36 et 37. La fig. 36, une coupe verticale, suivant la ligne CD de la fig. 35, et la fig. 37, une coupe verticale suivant la ligne EF de la fig. 35.

Ce fourneau consiste en une cuve quadrangulaire, ouverte par le haut, et se terminant en bas par une cavité peu profonde, appelée le foyer ou creuset *b*, *b*, *b* : au fond dans un angle, est pratiqué un canal, ou trou de coulée *c*, fig. 35. Les côtés et l'arrière de la cuve sont formés de murs élevés sur le sol, tandis que le mur de face, la poitrine, s'appuie sur une barre de fer *d*, fig. 37, appelée *tympe*. A partir de cette barre, jusqu'à une certaine hauteur au-dessus, le mur est vertical et étroit ; c'est le *mur d'avant ;* il s'enlève et se replace facilement. Le mur de face, beaucoup plus épais en haut, s'incline à l'intérieur et s'élève verticalement à l'extérieur jusqu'au sommet. A la crête du mur d'avant, est fixée une traverse de fer *f*, pour supporter le haut de la paroi de façade du fourneau. A l'arrière, et un peu au-dessus de la tympe, se trouve une embrâsure *a*, fig. 37, où sont placées quatre tuyères *a*, *a*, *a*, *a*, fig. 36. La partie du foyer qui s'étend à gauche de la tympe *d*, fig. 37, s'appelle l'avant-creuset, qui reste ouvert.

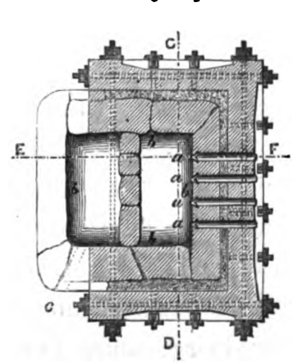
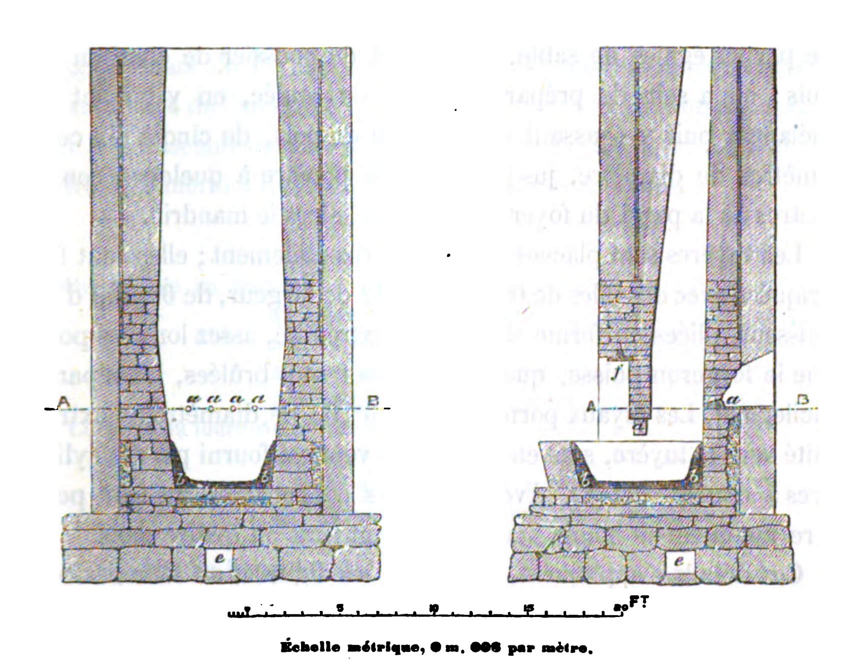


Fig. 35. Fourneau suédois à fondre le minerai. Coupe horizontale sur AB, fig. 36 et 37.

Une hotte est fixée, à l'avant du fourneau et au-dessus de l'avant-creuset pour le dégagement des gaz sulfureux. La chemise du four est bâtie en schiste micacé ou bien avec

(1) *Berg.-u.-hüttenm. Zeitung*, 28 février 1859, p. 69 et suiv.

des moëllons de talc; elle est revêtue sur une grande partie de sa hauteur d'une enveloppe en maçonnerie ordinaire, séparée par un



Échelle métrique, 0 m. 008 par mètre.

Fig. 36. Fourneau suédois à fondre le minerai. Coupe verticale suivant CD, fig. 35.

Fig. 37. Fourneau suédois à fondre le minerai. Coupe verticale suivant EF (fig. 35.)

vide étroit rempli de sable. Les fondations, solidement construites, sont ventilées par des canaux *e*, qui s'étendent (fig. 36 et 37) à une distance considérable sous le sol de l'usine. Ce mode de construction permet de faire les réparations nécessaires, sans toucher au massif; en même temps, la dilatation des matériaux s'opère, sans que le four se lézarde extérieurement. Le vide est indiqué dans les figures 36 et 37, par des bandes verticales pointillées. La partie inférieure du fourneau est fermée avec des tirants de fer et des plaques de fonte (fig. 35), dont les bords sont laissés en blanc dans le dessin. La sole du foyer ou creuset est construite avec un mélange de parties égales de sable et d'argile humide, bien battu et pilonné, de manière à former une couche de huit à dix centimètres d'épaisseur. Les parois du creuset

sont garnies du même mélange un peu plus humide. On y allume du feu avec du charbon de bois, et quand cette première couche est sèche, on y applique une seconde couche, composée de parties égales de sable, d'argile et de poussier de charbon de bois ; on a soin de préparer le trou de coulée, en y tassant ce mélange, puis y chassant un mandrin en bois, de cinq à six centimètres de diamètre, jusqu'à ce qu'il pénètre à quelques centimètres de la paroi du foyer ; on dégage alors le mandrin.

Les tuyères sont placées presque horizontalement ; elles sont fabriquées avec des tôles de $0^m,20$ à $0^m,22$ de largeur, de $0^m,009$ d'épaisseur, pliées en forme de buse à l'extrémité, assez longues pour que le forgeron puisse, quand les buses sont brûlées, les réparer facilement. Les tuyaux porte-vent, de $0^m,04$ de diamètre à l'extrémité vers la tuyère, sont en cuivre. Le vent est fourni par des cylindres à double effet (1). Avec des soins convenables, un four peut être maintenu en bonne marche pendant trois ou quatre mois.

Ces détails s'appliquent, ainsi que les figures, au four perfectionné décrit par Bredberg et construit vers 1848. Ses dimensions diffèrent beaucoup de celui qu'Ahrend désigne, à tort, comme le meilleur et consommant le moins de combustible. En voici les mesures en mètres : hauteur, $5^m,34$ du fond du creuset au gueulard ; largeur du creuset, à l'arrière comme à l'avant, $1^m,08$; profondeur de l'arrière à l'avant, $1^m,58$; largeur de la cuve au niveau des tuyères, $1^m,13$; et à $2^m,37$ de la sole, $1^m,19$; à partir de ce point, il se rétrécit graduellement à $1^m,04$ jusqu'au gueulard. Longueur de l'arrière à l'avant de la tympe, $0^m,79$, jusqu'à la hauteur de $1^m,63$, d'où elle diminue graduellement jusqu'à $0^m,55$ au gueulard. Les trois tuyères sont placées à $1^m,19$ au-dessus de la sole, à $0^m,45$ au-dessus du bord inférieur de la tympe, et à $0^m,52$ au-dessus du sommet de l'avant-creuset ; elles sont presque horizontales, ou n'ont qu'une très-légère inclinaison de la varme vers la poitrine. D'œil en œil, elles sont distantes de $0^m,30$ l'une de

(1) Voir les foyers d'affinerie. Fabrication du fer, t. III.

l'autre, avec un diamètre de 0m,18. Les porte-vent ont 0m,20. L'usine comprend trois fours de ce genre décrits par Ahrend, et quatre du modèle de Bredberg, avec cette différence qu'un diaphragme épais de 0m,30, et placé à 2m,97 au-dessus de la sole, divise la cuve de l'arrière à l'avant et s'élève jusqu'au sommet, pour aider à la descente des charges, lorsqu'on brûle du coke. Le four à fondre le minerai a maintenant les dimensions suivantes :

	mètres.
De la sole au gueulard	7,12
— au ventre (au bas du diaphragme)	2,97
— aux tuyères	1,19
— au bord inférieur de la tympe	0,74
— à la surface de l'avant-creuset	0,67
Largeur du fourneau au niveau de la sole	1,08
— au niveau des tuyères	1,19
— à 2m,37 au-dessus de la sole	1,78
— au gueulard (en comprenant l'épaisseur du diaphragme)	1,78
Profondeur au bas de la sole	1,63
— à la surface de l'avant-creuset	1,78
— au niveau de la tympe	0,74
— à 2m,37 du fond	0,74
— au gueulard	0,52

D'après M. Malmqvist, les fours de Bredberg donnent généralement un rendement quotidien plus considérable, avec une économie de combustible sensible.

C'est dans ce but, et principalement pour traiter les minerais très-pauvres, que ces derniers temps (1861) a été tenté, à l'aide de quelques modifications apportées dans leur construction, l'emploi du vent, chauffé avec les gaz perdus des fours.

Fours à cuivre noir. — La figure 38 offre une section de ce four suivant la ligne AB de la fig. 36, et la figure 39, une autre section suivant la ligne CD de la fig. 35; il est beaucoup plus petit que le précédent; c'est un four à manche, proprement dit. Les dessins sont l'un et l'autre à la même échelle, et la même description peut s'appliquer en grande partie à celui-ci, de sorte que quelques mots

d'explication pourront suffire. On trouvera plus tard des détails plus développés sur ce genre de fours.

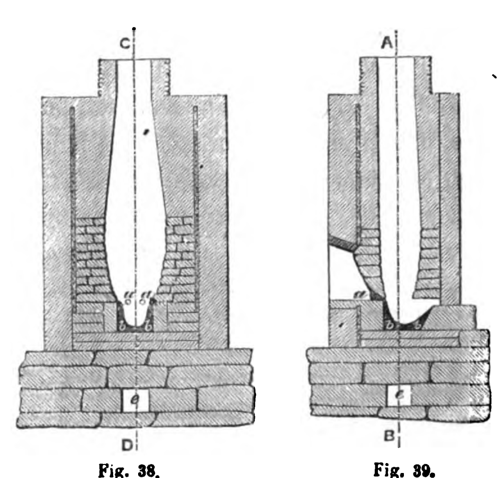


Fig. 38. Fig. 39.
Fourneau suédois à cuivre noir.

Les tuyères sont distantes de 0m,25 et plongent à l'intérieur du four sous un angle de 3 1/2 degrés. Elles ont un diamètre de 0m,037. L'air est lancé dans le four sous une pression égale à une colonne de mercure de 0m,022. Du trou de coulée part un canal fait en tôle, de 10 mètres de longueur, et divisé en dix compartiments; le plus éloigné du four a 0m,05 environ de profondeur de plus que le plus rapproché.

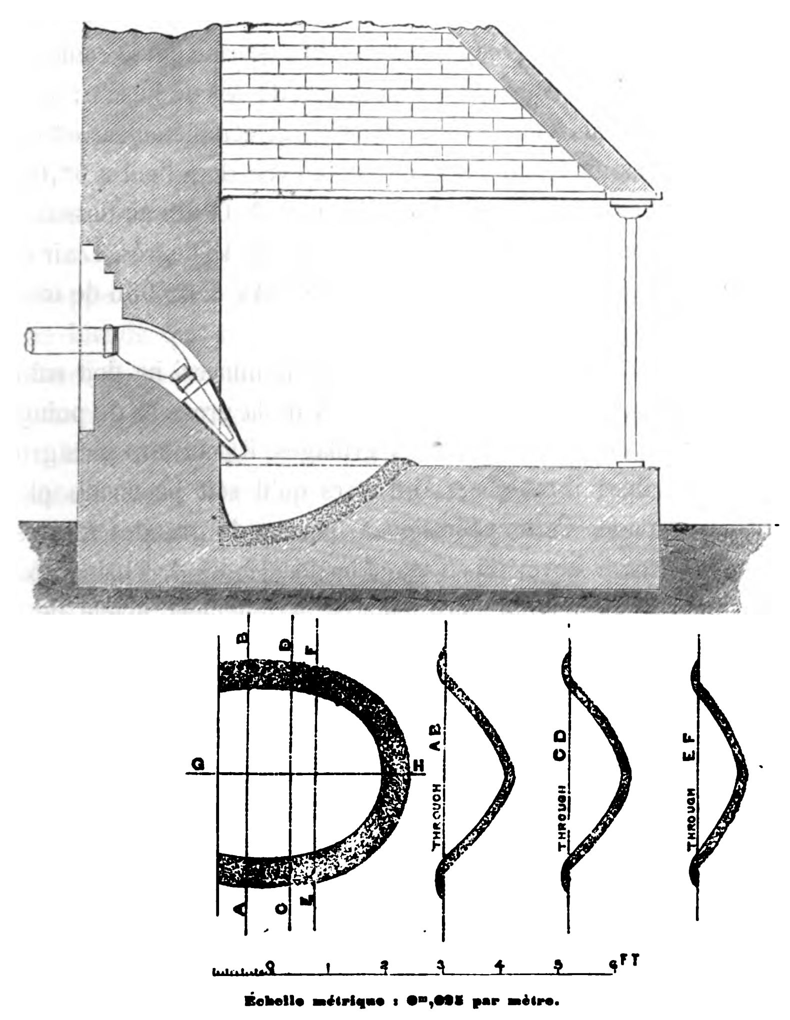
En 1859, l'un de ces fours agrandi, pourvu d'un diaphragme intérieur et soufflé avec trois tuyères, avait les dimensions suivantes :

		mètres.
De la sole au sommet de la cuve		5,05
—	au diaphragme	1,93
—	aux tuyères	0,60
Dimensions du fond du creuset		0,70 × 0,60
—	au niveau des tuyères	0,84 × 0,74
—	à 1m,78 au dessus de la sole	1,34 × 0,74
—	au gueulard	0,74 × 0,44
Épaisseur du diaphragme		0,15

Par suite de ces modifications, la consommation du combustible fut amoindrie de 19 pour 100, et le rendement journalier augmenté de 23 pour 100. Afin de prévenir, dans une certaine limite, la réduction de l'oxyde de fer en fer métallique, on ménage, à 2m,37 environ au-dessus du foyer, une échappée de gaz qu'on utilise pour le chauffage des chaudières à vapeur.

Foyer d'affinage. — Ce type a été dessiné sur les petits foyers

d'Avesta, où se traitent les minerais de Fahlun. La figure 40 représente la coupe verticale suivant GH du plan du foyer ; les figures à la droite du plan donnent les coupes verticales du foyer, suivant AB, CD et EF.



Échelle métrique : $0^m,025$ par mètre.

Fig. 40. — Plan et coupes transversales du foyer d'affinage suédois.

Le foyer d'affinage se compose essentiellement d'une cavité hémisphérique peu profonde, construite sur une plate-forme en briques ou en pierres, solidement garnie à l'intérieur d'un mortier réfrac-

taire, composé d'un mélange d'argile finement pulvérisée et de poussier de charbon de bois, convenablement humectés, ou simplement d'argile réfractaire et de sable. Dans le foyer d'Atvidaberg, décrit par Ahrend, la cavité a de 0m,60 à 0m,75 de diamètre sur 0m,35 à 0m,45 de profondeur; elle est établie en argile réfractaire d'Angleterre et en sable bien battus. La plate-forme qui la renferme à l'avant du foyer, est à 0m,40 au-dessus du sol de l'usine; mais elle est un peu plus haute à l'arrière; elle est complétement entourée de plaques de fonte. La tuyère en cuivre, dont l'œil a 0m,037 de diamètre, comme le porte-vent, s'avance de 0m,09 au-dessus du rebord du foyer, en plongeant sous un angle de 45 degrés. L'air est injecté sous une pression variable de 0m,044 à 0m,066 de mercure (1).

1. *Grillage des minerais.* — Lorsque le minerai ne doit subir qu'un grillage, il est cassé en morceaux de la grosseur du poing; mais quand il doit passer par deux grillages, il peut être plus gros la première fois; il est nécessaire alors qu'il soit beaucoup plus petit la seconde. Cette opération a lieu sur de grandes masses, dans des fours à cuve, ou en tas. Les deux fours de l'usine sont construits sur un terrain horizontal et parfaitement nivelé de la manière suivante. A chaque extrémité, et du centre d'un mur vertical de 15 mètres de longueur sur 3 mètres de hauteur, partent, à angle droit, trois murs de 8m,30 de longueur et de 3 mètres de hauteur, et de 1m,15 d'épaisseur. Les deux espaces rectangulaires, résultant de cette disposition, sont fermés de trois côtés, et le qua-

(1) Beckmann a rapporté le singulier fait suivant, qu'il a vu accomplir par les ouvriers des fonderies d'Avesta en septembre 1765 :

« Un des ouvriers, pour quelques pièces de monnaie, prit un peu de cuivre fondu dans sa main, et après nous l'avoir montré, le lança contre le mur. Il pressa alors les doigts de sa main calleuse l'un contre l'autre, puis il la plaça quelques minutes sous son aisselle pour la faire suer, comme il disait; il la retira et la promena ensuite sur une poche pleine de cuivre fondu que, par ostentation, il se mit à écumer un peu, en faisant tourner sa main très-rapidement dans tous les sens. Pendant qu'il faisait cette prouesse, je remarquai comme une légère odeur de corne ou de plume grillée; cependant sa main n'était pas brûlée. » Les ouvriers des fonderies suédoises firent voir la même chose à quelques voyageurs dans le XVIIe siècle, car Regnard la vit en 1681 dans les fonderies de la Laponie (*Histoire des inventions et découvertes*. Traduction anglaise. Londres, 1814, t. III, p. 277). C'est une expérience que M. Boutigny a renouvelée tout récemment, en l'expliquant par l'action de l'eau à l'état sphéroïdal.

trième reste ouvert; on arrondit sur le devant les angles supérieurs et saillants des murs. On commence par empiler du bois sur la sole, sur une épaisseur de 0m,30, puis on y dépose les plus gros morceaux de minerai jusqu'à 1m,20 de hauteur; au-dessus, on étend une couche de menu charbon de bois de 0m,09 d'épaisseur, sur laquelle on répand de nouveau du minerai à une hauteur de 0m,90 à 1m,20, puis une seconde couche de menu charbon, et enfin du minerai, jusqu'à ce que les fours soient remplis. Finalement, on recouvre la masse à l'avant et au sommet, d'une couche de minerai fin ou de schlich de 0m,02 à 0m,05 d'épaisseur, puis on allume les fours par le bas. La combustion dure de 4 à 6 semaines. Il s'échappe d'abord beaucoup de vapeurs dues à la grande quantité de blende qui se trouve dans le minerai et au contact de l'air libre; il se forme, tant à l'intérieur qu'à l'extérieur, une couche blanche d'oxyde de zinc.

L'autre procédé de grillage, plus généralement employé, consiste à élever simplement sur le sol, des tas pyramidaux de 2 à 3 mètres carrés à la base, que l'on dispose en couches alternatives de bois, de minerai et de menu charbon, sur un premier lit de bois de 0m,20 à 0m,25 d'épaisseur, jusqu'à une hauteur de 3 à 4 mètres, de même que dans le premier procédé. Les côtés et le sommet du tas sont ensuite recouverts d'une couche de minerai menu de 0m,07 à 0m,15 d'épaisseur, et finalement de schlich.

Avec ces procédés, le grillage est nécessairement plus ou moins irrégulier; dans quelques parties, le minerai est à peine modifié; ici, il est grillé convenablement, tandis que là, il est complétement scorifié et agglutiné. Le minerai suffisamment grillé est concassé; celui qui ne l'est pas est remis en tas et traité de la même manière que la première fois; il est brisé en petits morceaux de la grosseur d'un œuf et mis à part pour la fonte; il doit renfermer assez de soufre pour donner une matte riche de 20 à 30 pour 100 de cuivre. Le grillage est une opération délicate, demandant une attention qu'on n'obtient pas toujours, par exemple dans les vieilles usines, à Fahlun; mais là où elle est bien

conduite, on y trouve une compensation notable par un meilleur rendement de cuivre.

D'après Bredberg, dans les premiers temps, le grillage du minerai se faisait avec la plus grande négligence; les gros morceaux n'étaient pas suffisamment brisés et la chaleur était si irrégulière que fréquemment le bas du tas se trouvait aggloméré en masse épaisse et solide qu'il fallait faire sauter à la poudre, tandis que la partie supérieure n'avait subi presque aucun changement. Beaucoup de blende n'était pas oxydée et déterminait dans le four de fusion des grumeaux réfractaires, appelés *skumnas* (riches en sulfure de zinc) qui venaient s'empâter à la surface de la matte. On les enlevait en partie avec les scories, mais la matte, où le zinc était en forte proportion substitué au fer, se fondait avec difficulté, et sa densité était moindre que celle des mattes ordinaires. Les skumnas qui furent rejetés pendant cinquante ans, renferment ordinairement de 10 à 12 pour 100 de cuivre, et forment d'énormes amas dans le voisinage des usines. Depuis vingt ans, grâce à un grillage mieux réglé, les skumnas ont disparu. On a retiré avec bénefice, des anciens tas de skumnas les deux tiers environ qui contenaient en moyenne 2,4 pour 100 de cuivre, et on a rejeté l'autre tiers comme stérile. Bredberg estime que la moitié du cuivre des minerais passait dans les skumnas. Ces matières convenablement triées sont d'abord grillées en grands tas et passées ensuite au four à manche, suivant la méthode habituelle.

On n'aurait pas pu éviter la formation des skumnas en se bornant à donner plus de hauteur au four, car il se produisait alors à 1^m,20 au-dessus des tuyères, des dépôts de sulfure de zinc cristallisé; mais, en modifiant le mode de grillage, de façon à obtenir une oxydation plus parfaite, en grillant deux fois les minerais blendeux et en augmentant la proportion de charbon de bois dans le deuxième grillage (1), on y est parvenu.

2. *Fusion du minerai grillé.* — Le minerai grillé est fondu

(1) Bredberg, *op. cit.*

avec un mélange de *scories* de *cuivre noir* provenant de la quatrième opération; elles sont riches en protoxyde de fer. Bien que le minerai contienne beaucoup de pyrites magnétiques et de pyrites de fer, la proportion de silice qui y est associée est assez forte, pour qu'il soit quelquefois nécessaire d'ajouter encore du carbonate de chaux, comme fondant. Du temps de Bredberg, avant l'introduction du coke, on ne fondait, faute de combustible, que les minerais les plus riches, auxquels il fallait alors incorporer du quartz, pour saturer l'excès de protoxyde de fer. Le minerai grillé et les scories étaient combinés de telle façon que la matte ne contînt pas au-dessous de 20, ou au-dessus de 30 pour 100 de cuivre, tandis que l'oxygène de la silice des scories devait, autant que possible, être le double de celui des bases. La scorie consiste essentiellement en silicate de protoxyde de fer, et l'expérience a démontré que, quand elle correspond à la formule $3FeO, 2SiO^3$, elle possède le degré de fluidité convenable pour assurer la complète séparation de la matte, et qu'alors elle ne se solidifie pas trop rapidement dans l'avant-creuset; de même, elle n'attaque pas trop fortement la brasque du four; elle empêche en outre l'accumulation de masses ferrugineuses dans le creuset, au point de laisser marcher le four pendant longtemps sans interruption. En effet on a vu, que sous l'influence du courant ascendant de gaz chargés d'acide carbonique (T. I, p. 83) et de la présence du charbon incandescent, une partie de l'oxyde de fer contenu dans le minerai grillé, est réduite dans sa descente et détermine au bas du creuset, une masse ferreuse parfois considérable.

Dans les fonderies allemandes, on désigne cette masse sous le nom de « *Eisensau.* » Des masses semblables ou *loups*, se produisent également dans les creusets des hauts-fourneaux. Quand le grillage des minerais est poussé trop loin, ces masses s'accumulent rapidement; pour les empêcher, on ajoute alors à la charge un peu de minerai cru; par contre, un grillage incomplet augmente la quantité de soufre dans le minerai et s'oppose à la formation des loups. Des loups se forment assez souvent un peu plus haut, dans la

descente des laitiers, quand il y a excès de silice; on les fait disparaître, en augmentant dans la charge, la proportion de protoxyde de fer, par l'addition d'une plus grande quantité de *scories* de *cuivre noir*. Le minerai et les scories de chaque charge sont mélangés et pesés; le nombre des charges est compté sur une planche percée d'un rang de trous, dans lesquels on avance la cheville à chaque pesée. Le four marche toujours avec un « *nez de laitier* » de 10 à 15 centimètres de longueur à la tuyère. Quand l'œil de la tuyère est noir, on débarrasse le nez en y introduisant le ringard; et si le nez s'allonge trop vite, on ajoute de temps à autre un peu plus de combustible que dans la charge ordinaire. L'aspect de l'œil et ses dimensions sont des guides très-précieux pour les fondeurs.

La matte et la scorie se rassemblent dans le creuset, et comme la première est plus dense que la dernière, elle forme la couche la plus basse; on laisse couler environ 60 pour 100 de scories dans un lit de sable pratiqué à côté de l'avant-creuset. On la considère comme pure, c'est-à-dire stérile, et on la rejette quand elle ne renferme pas plus de 1/4 à 1/2 pour 100 de cuivre. Au fur et à mesure que le surplus de la scorie se rassemble et se solidifie dans l'avant-creuset, on l'enlève avec une fourche en fer, portant des branches longues de $0^m,75$, écartées de $0^m,60$ et fixées à un long manche en fer, suspendu à une grue. Les crasses riches de 3/4 à 1 et 1/4 pour 100 de cuivre sont mises de côté et refondues dans l'opération. On ne coule pas avant que le creuset ne soit rempli de matte, ce qui a lieu à deux intervalles de 48 à 72 heures, et chaque fois de 4 à 6 tonnes. Il faut avoir soin de laisser couler la matte en plaques minces, afin de pouvoir la briser facilement en fragments propres au grillage. Deux jours après qu'elle est refroidie, on la casse en morceaux de la grosseur du poing. On arrête le vent, puis on ouvre le trou de coulée en y enfonçant, à coups de marteau, la pointe d'un ringard. On le bouche ensuite avec un morceau de bois de 2 à 3 mètres de longueur et de 5 à 6 centimètres de diamètre, en tamponnant du sable autour; au

bout d'une heure on retire sans inconvénient le bois, dont la pointe carbonisée, en restant dans la percée, agit comme tampon. Avant de remettre le vent, on nettoie l'avant-creuset, la poitrine et les parties adjacentes intérieures du four, des matières qui s'y sont incrustées. Si l'avant-creuset est trop détérioré, on le répare avec du schiste talqueux, de l'argile et de la brasque.

L'oxyde de zinc renfermé dans les minerais grillés est réduit ; il se volatilise à travers la charge, s'y oxyde plus ou moins et va se condenser sous forme de cadmies, au-bas du gueulard ; il est essentiel de les en retirer tous les mois jusqu'à une profondeur de 1^m,50 à 2 mètres. Durant la marche du four, le foyer se resserre petit à petit par l'accumulation de masses siliceuses, semblables à de la blende. Au bout de 3 ou 4 mois, la partie inférieure de la cuve est tellement dégradée qu'il faut mettre hors et faire à la chemise les réparations nécessaires ; cependant la partie supérieure peut durer plusieurs années. Les loups peuvent être détachés sans difficulté ; ce sont, en grande partie, des sulfures de fer et de zinc contenant très-peu de soufre et de 6 à 12 pour 100 de cuivre.

Le poids de la matte varie proportionnellement à celui de la charge, de 17 à 20 pour 100, et même davantage. Récemment, la proportion de cuivre a atteint 20 et 22 pour 100 ; en 1859, il ne dépassait pas 18 pour 100. En 1860, les minerais étaient plus pauvres encore. On a reconnu que les scories ne contiennent pas en moyenne plus de 1/4 pour 100 de cuivre.

Jusqu'alors on employait le charbon de bois ; mais depuis qu'on brûle du coke anglais, on a reconnu qu'un quintal de coke produisait le même effet que deux quintaux de charbon de bois ; le coke ayant une plus grande densité que celui-ci, donne à volume égal plus de calorique. Pour fondre 4 tonnes de matières mélangées dans les proportions citées plus haut, il faut 1 tonne de charbon de bois, tandis que 1 tonne de charbon de bois mélangé de coke peut fondre 5 tonnes du même lit de fusion.

3. *Grillage de la matte de la dernière opération.* — Ce grillage s'opère dans de petits fours renfermés dans la halle de gril-

lage. Dans l'axe de ce bâtiment, s'élève, d'une extrémité à l'autre, un mur de $1^m,50$ de hauteur, et de $0^m,90$ d'épaisseur, contre lequel sont adossés perpendiculairement à chaque côté, treize murailles de $3^m,25$ de longueur sur $0^m,60$ à $0^m,75$ d'épaisseur, de même hauteur que le mur central et formant ainsi 24 compartiments (12 de chaque côté), ouverts sur le devant. Chacune de ces cases présente un rectangle de $3^m,25$ de longueur sur $1^m,20$ à $1^m,50$ de largeur et $1^m,50$ de hauteur. Le sol est formé d'un mélange de poussière de minerai et d'argile, de $0^m,15$ d'épaisseur. On commence, en chargeant, par poser un lit de bois de $0^m,20$ d'épaisseur, sur lequel on étend de la matte concassée, sans mélange de charbon. Chaque four contient environ 100 quintaux suédois (4 à 5 tonnes) de matte crue. On peut procéder alors au grillage et l'opération se répète quatre, cinq et même six fois. Quand le premier feu est éteint, on retourne la matte ou on la reporte dans un four voisin où elle subit un deuxième feu et ainsi de suite, jusqu'à ce qu'elle soit autant que possible grillée à *mort*, ce qui n'arrive qu'après le sixième feu. A partir du deuxième feu, on étend sur le bois 1 mesure 1/2 de charbon, qu'on porte pour le troisième feu à 5 mesures, partie sur le bois et partie stratifié dans la masse; pour le quatrième feu, on charge de la même manière 8 mesures et pour le cinquième 10 mesures, enfin, pour le sixième, on emploie 12 mesures divisées en 3 couches, y compris celle placée sur le bois. Un grillage complet dure en général de sept à huit semaines. Chaque fois qu'on retourne la matte on la brise un peu et on la charge comme la première fois. Comme la matte contient du sulfure de zinc, il se forme pendant l'opération de l'oxyde de zinc qui se dépose sur les morceaux de matte. En grillant à la fois du minerai de cuivre et de la matte, il se manifeste un fait remarquable; le cuivre se concentre à l'intérieur d'espèces de noyaux qui ressemblent à du cuivre panaché ($3 Cu^2S + Fe^2S^3$), aussi bien par l'aspect que par la proportion de cuivre qu'ils contiennent. Un procédé spécial, fondé sur ce principe de concentration, se pratique à Agordo; il sera décrit plus tard.

4. *Fonte du cuivre noir.* — La matte grillée de la dernière opération est fondue dans un four à *cuivre noir*; elle est mélangée avec la scorie de rôtissage qui accompagne la formation du *cuivre noir*, avec des scories d'*affinage*, des résidus du fourneau contenant du cuivre et des scories de la première matte; quand la proportion de silice n'est pas suffisante, on y ajoute du quartz. Inutile de dire que les proportions de ces matières varient nécessairement d'après la nature des minerais. Voici la composition ordinaire d'un lit de fusion : *matte grillée*, 100 kilo., *matte mince* grillée qu'on n'ajoute pas toujours: 20 kilo., *scories* de la première fonte; 10 kilo., *résidus cuprifères*; *quartz*, de 5 à 10 kilo. Le four marche avec un nez de 0^m,10 à 0^m,15 de longueur. On ferme la poitrine avec du sable, en laissant seulement au bas une petite ouverture, à travers laquelle les flammes s'échappent. Trois produits se réunissent dans le creuset, dans l'ordre suivant de superposition, en partant de la sole; du *cuivre noir*, une *matte mince*, contenant de 55 à 72 pour 100 de cuivre, et de la *scorie de cuivre noir*. A la teneur de 55 pour 100 de cuivre, cette matte est d'un rouge bleu, et à celle de 72 pour 100, sa couleur passe au gris d'acier; cette matte joue un rôle important, en empêchant le cuivre subjacent de se volatiliser par oxydation, et elle tend à séparer tout le cuivre noir qui peut se trouver à l'état oxydé dans la scorie. C'est cette matte riche qui, après le grillage, est ajoutée dans le lit de fusion de l'opération. Le rendement du *cuivre noir* varie de 20 à 30 pour 100 du poids de la charge indiquée; mais depuis quelque temps, il n'a pas atteint 20 pour 100. Le *cuivre noir* tire son nom de la couche noire d'oxyde qui la recouvre. Quand la matière fondue s'est accumulée au point d'atteindre l'ouverture par où s'échappe la flamme, et de s'élever presque jusqu'aux tuyères, on fait couler la scorie, en retirant, avec une pelle en fer, le sable de la poitrine, jusqu'à 0^m,15, à 0^m.20 au-dessous de l'orifice qui donne passage à la flamme. La scorie se précipite alors en un jet abondant, qui va remplir les cavités creusées et préparées dans le sable pour la recevoir. On

bouche ensuite l'avant-creuset, en le tamponnant comme auparavant avec du sable, et la scorie ne s'échappe que plus tard, de temps à autre, quand il y a nécessité. Le *cuivre noir* et la *matte mince* continuent à s'entasser dans le creuset, jusqu'à ce qu'enfin on doive les faire écouler. Avant la coulée finale, on retire la scorie et la matte jusqu'au ras du *cuivre noir*. Ensuite, on perce le trou de coulée, et le *cuivre noir* est reçu dans des moules en fer; la coulée se répète à deux ou trois jours d'intervalle. Après le cuivre noir, viennent la matte et la scorie que l'on recueille dans des lits de sable. Dès que la coulée est terminée, on arrête le vent pour que le fondeur puisse nettoyer le creuset. La scorie, sous laquelle il a pu se rassembler de la matte riche, est concassée aussitôt qu'elle est prise et encore rouge, afin de l'en séparer aussi complétement que possible. La scorie est riche en oxyde de fer, aussi attaque-t-elle énergiquement les parois du four. Comme elle contient un peu de cuivre, elle est repassée, comme il a été dit, dans la première fonte, pour en retirer le cuivre et fournir à la silice du minerai, la quantité nécessaire d'oxyde de fer. Le loup qui se forme au fond du foyer a une couleur rouge; il renferme du cuivre, mais surtout du fer. La *matte mince* est cassée et grillée dans le troisième feu, avec *la matte* de *la première fonte,* de sorte qu'elle ne passe que par quatre feux, au lieu de six. Bredberg prétend qu'il est préférable de griller cette matte à part. Le *loup* est fondu dans un foyer ouvert de trois côtés, soufflé avec une seule tuyère; le cuivre se liquéfie et le fer s'oxyde.

Raffinage. — Lorsque le foyer est rempli de charbon de bois jusqu'en haut, on place de chaque côté des galettes minces de cuivre noir, dont les bords s'avancent de plusieurs centimètres dans la cavité, puis on empile trois galettes l'une sur l'autre en travers du foyer, un peu en avant de la tuyère; on affine à la fois de 6 à 700 kilogrammes de cuivre, auxquels on ajoute les résidus des opérations précédentes. On met d'abord du charbon enflammé devant la tuyère, puis on jette du charbon nouveau jusqu'à ce que le cuivre noir en soit entièrement recouvert, et on donne le vent pro-

gressivement, afin de fondre lentement. Par suite de la grande inclinaison de la buse, le métal, en se fondant, est exposé à l'oxydation et se trouve toujours agité. La scorie commence par avoir une couleur d'un brun noir, souvent bleuâtre, par suite de la présence du cobalt ; mais elle devient graduellement rouge, en raison de la formation d'une grande quantité d'oxydule de cuivre, ainsi que dans le raffinage au four à reverbère. La flamme acquiert une belle couleur d'un vert foncé ; mais elle n'est pas multicolore au commencement, comme dans le Harz inférieur, et c'est à peine si on aperçoit des vapeurs métalliques. Il faut maintenir la surface du bain couverte de charbon. L'addition d'un peu de quartz broyé est quelquefois nécessaire, pour que la scorie puisse acquérir la consistance convenable. Comme il n'y a pas de plomb combiné, il se forme une scorie pâteuse, mélangée de crasses riches en protoxyde de fer, qui manque de fluidité pour s'écouler au dehors ; c'est ce qui a lieu dans quelques affineries du continent, où l'on opère sur du cuivre impur, imprégné de plomb ; aussi faut-il, dans le cours de l'opération, enlever la scorie en écumant le bain deux fois et même trois fois, quand le creuset est large et profond.

Pour écumer, on arrête le vent, on enlève tout le charbon du creuset, et on y jette de l'eau pour solidifier la scorie qui peut alors être retirée facilement. On reconnaît la qualité du cuivre fondu en prenant de temps en temps, pendant l'opération, de petites prises d'essai de la même manière que dans d'autres usines à cuivre du continent. On se sert, dans ce but, d'une tige de fer cylindrique, unie et arrondie à l'extrémité ; on la plonge à travers la tuyère dans le métal ; on la retire rapidement pour l'immerger dans de l'eau froide ; on enlève alors la couche de cuivre qui la recouvre et on l'examine. Cette prise d'essai a la forme d'un cylindre creux de $0^m,07$ de longueur fermé à une extrémité, et de $0^m,018$ de diamètre ; les fondeurs allemands l'appellent *Gaarspahn*. S'il est épais, uni extérieurement, et d'un rouge jaunâtre à l'intérieur, le cuivre est « trop *jeune*, »

et doit rester encore exposé à l'action du vent. Mais lorsque la prise est mince, d'un rouge brun, crevassée à la surface et d'un rouge de cuivre pur dans l'intérieur, avec éclat métallique, et qu'on peut la plier plusieurs fois sans la rompre, le cuivre peut être considéré comme affiné à peu près. Lorsque l'épreuve donne une feuille assez mince pour ne plus former une couche continue, qu'elle adhère simplement çà et là à la tige de fer, et qu'elle présente ailleurs l'apparence d'excroissances barbues ou pointues, il faut immédiatement arrêter le vent, car le cuivre est suffisamment raffiné ou « *gaar* » doux. Si l'on continue l'opération au delà de ce point, la surface extérieure de la prise d'essai devient terne, d'une couleur rouge brun ou d'un brun rougeâtre, et le cuivre ne peut plus se plier sans se rompre; il est appelé alors « *uebergaar* » ou sec. Quand, dans le creuset, le cuivre est trop jeune, sa surface, débarrassée de la scorie, paraît parfaitement tranquille; mais à l'état sec, cette surface, la scorie enlevée, semble être en ébullition (1).

Grâce à la pureté relative du cuivre, l'opération est plus tôt terminée à Atvidaberg que dans d'autres localités où l'on traite du cuivre contenant du plomb et peut-être aussi d'autres métaux étrangers; car bien que la prise d'essai présente jusqu'à un certain degré les apparences qui indiquent un cuivre trop jeune, savoir : une teinte d'un jaune de laiton et un vif éclat métallique à l'intérieur, néanmoins le cuivre moulé peut être pur (pour la pratique?) et même quelque peu suraffiné, « *uebergaar*. » Le cuivre noir de cette provenance est assez pur pour qu'on puisse le raffiner et le rendre malléable en une seule opération. Dès qu'il est arrivé au point de fluidité convenable, on coule, comme à Swansea, le métal dans des

(1) Cette méthode est commune à toute l'Allemagne centrale, et s'applique indistinctement, avec de légères modifications, en Prusse, dans la Saxe, le Hanovre et sur les bords du Rhin. Il convient seulement d'observer que la grandeur du bassin dépend de la quantité du cuivre noir qu'on veut affiner : les grands foyers ne conviennent que pour les cuivres noirs purs.

L'inclinaison de la tuyère dépend également de la pureté du métal, et la pression du vent doit être proportionnelle à celle des métaux étrangers à expulser. L'opération est, à tout prendre, très-simple, si l'on sait éviter l'excès du charbon et arrêter à propos le vent. *(Les Traducteurs).*

lingotières en fer. Les analyses suivantes du *cuivre noir et raffiné* d'Atvidaberg ont été exécutées à l'école des mines de Fahlun :

	Cuivre noir	Gaarkupfer.
Cuivre	94,39	99,460
Fer	2,04	0,011
Zinc	1,55	0,000
Cobalt et nickel	0,63	0,110
Étain	0,07	trace à peine sensible
Plomb	0,19	—
Argent	0,11	0,065
Or	0,00	0,0015
Soufre	0,80	0,017
Arsenic	traces	0,000
	99.78	99,6645
		Oxygène indéterminé.

La plus grande partie du cobalt se sépare pendant le raffinage et se concentre dans la scorie.

En général, dans les usines à cuivre du continent où l'on continue à se servir du petit foyer d'affinage ou *gaarheerd*, le cuivre est affiné et ensuite refondu dans le même foyer pour le rendre propre soit au laminage, soit au martelage ou *hammergaargemacht;* mais alors, afin d'empêcher l'oxydation, la tuyère n'est pas inclinée. Les foyers sont généralement beaucoup plus petits qu'en Suède, et le cuivre noir, comparé à celui de ce pays, est souvent très-impur. Le raffinage s'y fait exactement de la même manière. Quand le cuivre contient beaucoup de plomb, la scorie est liquide, et on la laisse s'écouler par une rigole pratiquée sur le flanc du foyer. Lorsque la prise d'essai indique que le cuivre est raffiné ou *gaar*, on enlève immédiatement le charbon, on écume le métal aussi bien que possible, on le laisse refroidir jusqu'à un certain point et on jette de l'eau à la surface. Il se forme alors une croûte solide de cuivre que l'on enlève et que l'on plonge dans l'eau froide, et cette opération se répète jusqu'à ce qu'on ait retiré la presque totalité du métal. Les premières galettes étant généralement un peu salies par l'adhérence des matières étrangères qui surnagent, sont refondues dans l'opération suivante. Ces galettes ou disques, sont connues dans le commerce sous le nom de *cuivre rosette.* Elles sont unies en

dessus, mais en dessous, là où elles ont touché le bain métallique, elles sont rugueuses, recouvertes d'excroissances et présentent à la circonférence, au moment de leur formation, un bourrelet dirigé vers l'intérieur du creuset. L'expérience a démontré que, quand la prise d'essai présente les indications caractéristiques du cuivre affiné ou *gaar*, on peut obtenir des disques excessivement minces, d'une riche couleur rouge, indications regardées par les acheteurs comme des signes infaillibles de la pureté du cuivre. Le raffinage ne continue pas assez pour rendre le cuivre très-sec, ou *uebergaar*, mais on l'arrête au point où le métal peut être enlevé en disques les plus minces, bien qu'ils soient susceptibles, comme le fait observer Karsten, de retenir encore une quantité appréciable de métaux étrangers qui, exposés plus longtemps à l'oxydation, pourraient, en grande partie, être éliminés. Avec du cuivre *sec* ou *uebergaar*, il est impossible d'obtenir des galettes minces; cependant, ce fait peut être dû uniquement à la présence d'une grande quantité d'oxydule et être tout à fait indépendant de la présence de métaux étrangers, ou, comme on les appelle avec raison, des impuretés; tandis que des galettes plus minces, contenant à peine une petite proportion d'oxydule, se composent de cuivre contenant une quantité très-notable de métaux étrangers. C'est seulement lorsque la prise d'essai indique que le cuivre possède les qualités caractéristisées par le mot *gaar*, qu'on peut obtenir des galettes de la couleur et de l'épaisseur voulues. Ces qualités indiquent, d'une manière certaine, que le cuivre a subi un degré considérable de raffinage ; elles donnent évidemment des indications précieuses, mais qui deviennent trompeuses, si on les regarde comme une preuve absolue de la pureté du métal; car on ne peut obtenir des galettes minces, avec le cuivre le plus pur, qu'à la condition d'une température convenable. Karsten fait remarquer que, dans la plupart des États européens, le cuivre affiné, *gaarkupfer*, n'est pas refondu en lingots, mais envoyé tel au marché; cette pratique une fois adoptée, on en a conclu qu'il fallait s'en rapporter plutôt à l'apparence extérieure qu'aux qualités intrinsèques du métal. Ainsi, les galettes

doivent être aussi minces que possible et posséder une belle couleur rouge foncée ; le cuivre absolument pur possède seul ces qualités. Plus on les recherche dans le cuivre impur, moins celui-ci est dégagé de matières étrangères et moins il a de ténacité, quand il a été rendu malléable ou *hammergaarmachen* (1).

Pour rendre les galettes malléables, on les refond lentement sous un vent très-faible, en inclinant un peu moins la tuyère que pour le raffinage. La forme du disque, comparée à celle du lingot, est plus avantageuse, parce que le métal ne pèse pas lourdement sur le charbon et ne peut passer à travers sans se fondre ; il tombe, au contraire, facilement et uniformément au fond du creuset. S'il est trop jeune (p. 269) ; il passe par suite de l'oxydation, à l'état malléable, comme le cuivre *overpoled*, dans le procédé gallois. On fait de temps à autre des prises d'essai, comme il a été dit, et quand le métal a acquis le maximum de malléabilité, on le coule immédiatement dans des lingotières. Suivant Karsten, il y a un degré de température auquel le cuivre peut être coulé, sans gonfler, dans le moule ; mais il est si difficile d'atteindre ce degré, qu'on a l'habitude avant de couler, d'ajouter de 1/4 à 1/3 pour 100 de plomb, pour empêcher le soulèvement. Le même auteur dit aussi que le plomb rend le cuivre impropre à l'étirage en fils fins et au doublage. Quand le cuivre est destiné à ces usages, il faut le laisser arriver juste au degré de température voulue, et le couler aussitôt dans des lingotières (2). A Atvidaberg, on ne se sert jamais de plomb pour rendre le cuivre malléable, soit dans le creuset, soit dans le four à réverbère.

Pluie de cuivre. — Pendant qu'on laisse s'abaisser au degré nécessaire, la température du cuivre fondu avant de jeter de l'eau à la surface et d'enlever les galettes, il se présente le singulier phénomène qu'on appelle *pluie de cuivre.* De petits globules sphériques de métal sont projetés de tous les côtés ; quelquefois, suivant Karsten, jusqu'à 1^{m},20 de hauteur, et cela continue jus-

(1) *Syst.* t. v, p. 386.
(2) *Syst.* t. v, p. 405.



qu'à la solidification de la surface du bain. Pour empêcher la perte de cuivre due à cette projection, il faut recouvrir le foyer d'une feuille de tôle, afin que les grains retombent dans le bain. Le même phénomène se produit dans le four d'affinage gallois (1).

Ces grains sont d'une dimension assez uniforme et plus petits que la plus petite tête d'épingle (2). Karsten rend compte de cette pluie et des circonstances dans lesquelles elle se produit : « les grains sont de dimensions très-variables; rarement elles excèdent celles de la tête d'une épingle; leur grosseur varie en raison directe de la hauteur à laquelle ils sont projetés. Dans d'autres cas, une vapeur dense, colorée en rouge, apparaît à une petite distance au-dessus du bain métallique ; elle se compose d'une quantité innombrable de petits globules en mouvement, avec un noyau de cuivre métallique. La couche légère d'oxydule qui les entoure est produite, au moment de leur projection, par l'action de l'oxygène de l'air. Le cuivre qui se projette beaucoup ne contient que peu, et quelquefois si peu, d'oxydule, qu'il n'est guère possible de le déterminer exactement; la poussière rouge n'apparaît que quand le cuivre en contient une plus grande proportion. Si le cuivre contient de 0,7 à 0,8 pour 100 d'oxydule, cette poussière se montre à un degré très-perceptible. Si la proportion augmente trop, elle disparaît et la surface du bain reste tout à fait tranquille. Il paraît que 1,25 pour 100 d'oxydule suffit pour empêcher la formation de la pluie. Le cuivre impur ne présente pas ce phénomène, surtout quand il ne contient point d'oxydule, tandis que le cuivre pur qui en est chargé, produit une plus forte pluie. Le cuivre qui donne le plus de pluie est toujours malléable, et on peut, par conséquent, le couler de suite dans les lingotières. Mais alors le cuivre gonfle dans le moule, s'il n'est pas coulé précisément à la température voulue » (3).

(1) Cette projection est un phénomène très-connu et qui est même considéré dans les usines du nord de l'Europe, comme l'indice d'une bonne marche. Les essais de cuivre ne se font pas autrement en Norvége, notamment aux usines de Röraas.

(*Les Traducteurs.*)

(2) Envoi fait à l'auteur par M. Edmond.

(3) *Syst.* t. v, p. 391.

On a récemment introduit à Atvidaberg (1861) le foyer d'affinage à reverbère, de la méthode galloise, et au dire de M. Grill, il y réussit très-bien. Cet appareil est dû au Dr C. Th. Boettger des usines à cuivre du Mansfeld ; il est construit pour brûler du charbon de bois et en vue d'économiser le combustible ; la voûte en est très-élevée.

Consommation de combustible. — En 1858, on consommait à Atvidaberg par tonne de cuivre fabriqué, 240 pieds cubes (0^{m^3},800) de bois de pin, 9 tonnes de charbon de bois et 3, 8 tonnes de coke. On trouvera dans le tableau d'autre part (p. 310) les résultats du traitement pendant l'année 1859 ; c'est la copie exacte des renseignements qui ont été relevés à l'usine.

Perte dans la fonte. — Sauf le métal qui se volatilise, la seule perte à considérer provient des scories de la première matte qu'on rejette. M. Malmqvist estime que la quantité de ces scories représente à peu près 50 pour 100 des matières brutes et qu'en y comprenant les crasses inutiles, on peut les regarder comme ne renfermant pas plus de 1/4 pour 100 de cuivre ; dans ce cas, la perte totale serait de 1/2 pour 100 du poids des matières brutes.

Prix de revient de la fonte. — Il sera donné plus tard.

FONTE DU CUIVRE A RÖRAAS, EN NORVÉGE

On y suit le même procédé qu'en Suède, et bien que les minerais soient plus riches, le rendement n'y est pas aussi élevé. Le professeur Eggertz de l'école des mines de Fahlun, a publié une description complète de ce traitement (1), avec l'analyse des produits : en voici un extrait :

	Première matte. 1.		2.
Cuivre	22,03	....	20,11
Fer	52,14	....	52,40
Soufre	25,15	....	24,72
Résidu insoluble	3,00	....	3,20
	102,32		100,43

1. Fonte à l'air chaud. — 2. Fonte à l'air froid.

(1) *Jern-Kontorets Ann.* 1849, p. 275 ; et *Annales des Mines*, t. V, 5e série, p. 181.

RÉSULTATS DU TRAITEMENT DU CUIVRE A ATVIDABERG, SUÈDE (1859). — 1 quintal suédois (poids pour les métaux) = 42 kil. 50.

GRILLAGE DU MINERAI.				FONTE DU MINERAI.																GRILLAGE DE LA MATTE.		
Nombre de tas.		Combustible consommé pour le grillage.		Durée de la fonte	Matières premières.								Matte produite.		Moyenne pour 100 de matte extraite des minerais et des scories.	Combustible consommé par q. suéd. de matte.		Combustible consommé p. fondre 1 q. s de matières.		En tas.	Combustible consommé.	
					Combustible.		Matières consommées.															
1er grillage	2e grillage.	Charbon de bois.	Bois par mesures de 24 pieds cubiques suédois.	Nombre de journées de 24 heures.	Coke.	Charbon de bois.	Minerai doux (1).	Minerai dur.	Minerai riche.	Scories impures.	Scories de la fonte pour cuivre noir.	Total.	Moyenne par 24 heures.	Total		Coke.	Charbon de bois.	Coke	Charbon de bois.	Nombre de tas de 100 q. chacun	Charbon de bois.	Mesures de bois (1 mesure = 400 p. cub. suéd.)
		quint. s.		Dans beaucoup de fourn.	q. suéd	q. suéd.	q. suéd.	q suéd	q. suéd.	q. suéd.	q. suéd.	q. suéd.	q. s.	q s.		q. s	q. s.	q. s.	q. s.		q. suéd.	
35	59	31569 t. mét. 1333	430.5 ..	1725 ..	79 89.60 t. mét 3367 56	32228.90 t. mét. 1369 74	149273 t. mét. 6344	176496 t. mét. 7501	44028 t. mét. 2073	119951 t. mét. 5098	75384 t. mét. 3204	565182 t. mét. 24220	6. 90 t. m. 2,93	119092 t. m. 5061	24.32 ..	0.665 par q. mét. 66 k ,5	0.270 par q mét. 27 kil	0.140 par q mét. 14 kil.	0.086 par q mét. 8 k. 5	1204 ..	32256 t. mét. 1370.9	4.5 ..
Charge ordinaire. Quintaux suédois........ ..				..	0.30 à 0.60.		0.60	0 60	0.20	0.40	0.20 à 0.40	2.00 à 2.20										

FONTE POUR CUIVRE NOIR.														RAFFINAGE.							
Durée de la fonte. Nombre de journées de 24 heures.	Matières consommées						Cuivre noir obtenu.		Moyenne p. 100 du cuivre noir extrait de la matte et des résidus.	Combustible consommé par quint. de cuivre noir.		Combustible consommé par quint. de matières prem.		Matières consommées.		Cuivre affiné obtenu	Charbon de bois consom. par quintal de cuivre affiné.	Moyenne p. 100 de cuivre affiné.			
	Combustibles.		Matières premières.																		
	Coke.	Charbon de bois.	Matte grillée.	Résidus d'autres opérations riches en cuivre	Scories provenant de la fonte du minerai	Total.	Moyenne par 24 heures.	Total.		Coke.	Charbon de bois.	Coke.	Charbon de bois.	Charbon de bois.	Cuivre noir.			du cuivre noir.	de la matte.	du minerai.	du minerai et des scories de la charge.
780	q. s. ..	q. suéd. 50:33.5 t. mét 2164.76	q. suéd. 120400 t. mét. 5117	q. suéd. 14613 t. mét 621	q. suéd. 14667 t. mét. 623.35	q. suéd. 149680 t. mét. 6361.4	q. suéd. 34.47 t. mét '.46	q. suéd. 26885.20 t mét. 1142.60	19.91 ..	.. ..	q. suéd. 4.39 par q. mét. 189 kil.	.. ..	q. suéd. 0 32 par q. mét. 32 kil.	q. suéd. 11088 t. mét. 471.24	q. suéd. 26885.20 t. mét. 1142.60	q. suéd. 22984.27 t. mét 956.85	q. suéd. 0 48 par q. mét. 48 kil.	85.50 ..	19.09 ..	5.82 ..	4.64 ..
						silice.															
Charge ordinaire. Quintaux suédois...		0.60	2.00	0.20 à 0 40	0 20 à 0.40	0 000 à 0.05 à 0.10															

(1) Le minerai doux est grillé deux fois; le minerai dur, qui renferme beaucoup de pyrite magnétique, n'est grillé qu'une fois; la troisième espèce n'est pas grillée, car elle se compose presque entièrement de pyrite de cuivre, de quartz et d'autres matières siliceuses, et ne renferme qu'une quantité insignifiante d'autres sulfures. Les minerais durs sont ainsi dénommés à cause de la présence d'une grande quantité de quartz.

	Scorie de la fonte pour matte.		Scorie de cuivre noir.	
	1	2	3	4
Silice	28,48	28,18	30,85	23,95
Alumine	9,58	9,46	4,00	4,98
Protoxyde de fer	50,99	51,17	66,25	70,74
Chaux	1,18	1.41	0,47	0,42
Magnésie	11,55	11,35	00,00	00,00
Cuivre	0,38	0,60	0,63	1,06
	102,16	102,17	102,20	101,15

N°s 1 et 3 fondus à l'air froid ; n°s 2 et 4 fondus à l'air chaud. Dans les n°s 3 et 4, le dosage de la magnésie et du fer a été fait collectivement. L'excès pour 100 est attribué à l'usage de l'eau non distillée.

FONTE DES SCHISTES CUIVREUX DANS LE MANSFELD (PRUSSE SAXONNE)

Ces schistes, désignés par les Allemands sous le nom bien connu de *Kupferschiefer*, semblent être l'équivalent du *marl-slate* des géologues anglais. Ils sont enclavés dans l'étage Permien, désigné autrefois sous le nom de nouveaux grès rouges inférieurs, où ils forment une couche peu puissante, à teinte foncée, d'une structure schisteuse ou ardoisée, reposant sur le conglomérat quartzeux (*Rothliegende*) et recouverte par le calcaire argileux (*Zechstein*). Les mineurs l'ont divisé, d'après leur ordre de succession de haut en bas, en un certain nombre de couches distinctes qui ont reçu, suivant les localités, des noms différents. Ainsi, à Eisleben, on les appelle *Noberge*, *Schieferkopf*, *Kammschale* et *Letten*. Au-dessus de la couche plus élevée, le *Noberge*, s'en trouve une appelée *Dach*, qui, bien que composée surtout de calcaire, fait néanmoins partie de la formation schisteuse et est comprise, comme à Sangerhausen, dans le *Kupferschiefer*.

Les schistes cuivreux proprement dits ont une épaisseur qui varie de 0^m^25 à 0^m^50, dont 7 à 10 centimètres seulement valent la peine d'être exploités. Ils se composent principalement d'argile, de silice et de calcaire, d'oxyde de fer, d'une matière bitumineuse noire et

d'eau. Le cuivre existe dans le schiste surtout à l'état de cuivre sulfuré vitreux (Cu^2S) et de cuivre panaché ($3Cu^2S+Fe^2S^3$); mais il se présente aussi à l'état de pyrite de cuivre, de cuivre gris, d'oxyde de cuivre mélangé avec de l'oxyde de fer et du manganèse, d'oxydule et de cuivre natif.

Outre les minerais de cuivre, on rencontre aussi dans les schistes de l'argent, en quantité assez notable pour en permettre l'extraction; il y est rarement à l'état métallique. En outre, on y trouve les minéraux suivants, soit constamment, soit accidentellement : la pyrite de fer, la blende, rarement de la galène, du kupfernickel (nickel arsenical), de l'ocre de fer (mélange contenant du sesquioxyde de fer), de l'oxyde de nickel, de l'azurine ou cobalt blanc-d'étain (*glanz-cobalt* composé essentiellement de cobalt, d'arsenic et de soufre), du cobalt rouge terreux (mélange contenant de l'oxyde de cobalt), du sulfure de molybdène, très-rarement de l'antimoine natif, du bismuth, de l'arsenic et enfin, suivant Kersten, u vanadium. Les schistes de certaines localités ne contiennent souvent qu'une partie de ces substances (1). Les minéraux sont quelquefois si finement disséminés qu'ils sont invisibles, ou bien ils se présentent en petites veinules, en lamelles, en nids ou en nodules. Ces schistes offrent assez fréquemment des empreintes de plantes ou de poissons; les empreintes de mollusques y sont plus rares.

Le grés sur lequel repose immédiatement le schiste cuivreux est lui-même suffisamment imprégné de cuivre, à $0^m,05$ à $0^m,07$ de profondeur, pour s'exploiter avantageusement; on l'appelle alors *Sanderz*. Il contient à peu près les mêmes variétés minéralogiques, rarement le cuivre natif, mais principalement la pyrite de cuivre et le cuivre vitreux (cuivre sulfuré, Cu^2S). Les grains de quartz qui composent la pâte des minerais grésiques sont reliés par un ciment argileux ou calcaire. Dans ces minerais la teneur de cuivre décroît si rapidement en descendant, qu'à Sanger-

(1) *Die Lehre von den Erzlagersätten*, Bernhard Cotta. Freiberg, 1855, p. 234 et suiv.

hausen, là où la couche supérieure qui a à peine 0m,015 d'épaisseur, rend 10 kilo. de métal au quintal métrique, celle qui est à 5 ou 10 centimètres au-dessous, ne produit pas plus de 2 kil. de cuivre pur.

Tant que les minerais grésiques sont à la teneur de 2 kilo. de cuivre aux 50 kilo., ils sont brisés en morceaux de 8 à 16 centimètres cubes et fondus; les plus pauvres doivent subir une préparation, avant de passer aux fours. Le rendement des *sanderz* est en moyenne d'environ 3 kilo. par 50 kilo. (1).

L'auteur possède, dans sa collection, un échantillon désigné sous le nom de *sanderz;* il est formé d'une couche de matière terreuse d'un gris foncé, à laquelle est attachée de la pyrite de fer. Il se dissout partiellement quand on le fait digérer dans l'acide azotique; le résidu insoluble lavé et incinéré atteint 43,92 pour 100. Il est presque blanc, très-rugueux au toucher, présente des particules minimes de mica et se compose évidemment presqu'en entier de sable siliceux. Du cuivre et du fer se trouvent en quantité considérable dans la solution. En faisant digérer dans l'acide nitrochlorhydrique un autre échantillon, sans l'avoir d'abord réduit en poudre, on observe dans le résidu insoluble des particules arrondies qui présentent l'aspect de quartz incolore.

D'après M. Heine, la veine *Noberge* de Sangerhausen, consiste surtout en carbonate de chaux, avec très-peu de silice et d'argile; le cuivre y est en grande partie sous la forme de minerai de cuivre gris, mais on y trouve aussi du cuivre vitreux en grains. Un autre échantillon du *Noberge* que nous avons examiné, est d'un gris très-foncé, avec des stratifications distinctes. L'effervescence se produit par l'addition d'acide chlorhydrique, et il se dissout partiellement. Le résidu lavé, après avoir été chauffé au rouge dans un creuset couvert, s'élève à 55.42 pour 100, qui se réduit à 53.42 par l'incinération dans un creuset couvert. La liqueur contient surtout de la chaux avec un peu de

(1) Heine, *Ann. der Phys. u. Chem. Poggendorf,* 1835, t. XXXIV, p. 531; et Cotta, *op. cit.*

cuivre et de fer. Le résidu incinéré est d'un brun pâle, rugueux au toucher et contient de très-petites écailles de mica.

Tout schiste cuivreux renfermant au moins 1 kilo. de cuivre au quintal (50 kilo.) est propre à la fonte (1).

La couche *Dach*, à Sangerhausen, est, d'après M. Heine, presqu'entièrement composée de carbonate de chaux; d'habitude elle contient seulement des grains de cuivre vitreux; mais on affirme qu'elle renferme aussi de la pyrite de cuivre, du cuivre panaché et de l'oxyde rouge, de la malachite, rarement du carbonate de cuivre bleu, des pyrites de fer et un peu de galène (2). Un échantillon provenant de Sangerhausen, désigné sous le nom de *Oberberge* (3), est compacte et d'un gris brun, comme un minerai de fer argileux ordinaire. Il contient des petites mouches et de rares particules irrégulièrement répandues, de matière ressemblant à du cuivre vitreux; une effervescence considérable se produit par l'addition d'acide chlorhydrique et il se dissout en partie; le résidu insoluble lavé et incinéré s'élève à 35,32 pour 100. On trouve dans la liqueur filtrée de la chaux, de la magnésie en quantité considérable, du fer et du cuivre.

Le traitement des schistes cuivreux remonte à plusieurs siècles. Agricola, qui écrivait vers le milieu du XVIe siècle (4), expose minutieusement la manière dont on opérait le grillage en tas à Eisleben et dans le voisinage, avant de fondre les minerais. Les fonderies actuelles sont situées dans les environs des villes de Mansfeld, d'Eisleben et de Sangerhausen. Grâce à l'introduction récente des nouvelles méthodes d'extraction de l'argent, ce métal aussi bien que le cuivre, se retire de tous les minerais exploités dans le district; dans l'origine, on négligeait l'argent des minerais de Sangerhausen, qui en contenant moins que ceux des autres localités,

(1) Heine, *Op. cit.*
(2) Cotta, *Op. cit.*
(3) Il provient d'une couche distincte, superposée sur quelques points de la couche *Dach*, et qui ne se voit pas dans les autres districts.
(4) G. Agricola, *De re Metallica*. Basileæ, 1561, p. 218; la date de la première édition est de 1555.

ne pouvaient être bénéficiés; on se bornait à la fonte du cuivre seul.

La réduction des minerais sulfurés dans les fours à manche ou dans les demi-hauts fourneaux, ayant toujours été pratiquée de la même manière qu'à Atvidaberg, il suffira de quelques nouveaux détails sur les procédés de fonte suivis ici. (Voir à l'*Appendice* le dessin des fourneaux).

Voici quelle était autrefois la méthode de fondage adoptée à Sangerhausen et dans quelques autres localités : elle comprenait les opérations suivantes (1) :

I. *Grillage* du *schiste cuivreux.* — Les minerais qui ne contenaient pas beaucoup de matières bitumineuses n'étaient pas grillés ; mais ceux qui étaient suffisamment bitumineux pour brûler d'eux-mêmes une fois allumés, étaient soumis au grillage.

II. *Fonte* du *minerai grillé* avec des scories, du spath fluor et du minerai non grillé. On obtient une *matte brute*, riche de 30 à 35 pour 100 de cuivre et une scorie pauvre.

III. *Grillage* de la *matte brute* dans trois feux successifs.

IV. *Fusion* de la *matte brute grillée* avec des scories. On obtenait comme produit de cette fonte une matte concentrée, *spurstein*, contenant de 50 à 60 pour 100 de cuivre, et une scorie, *spurschlacke*, contenant de 1 3/4 à 2 1/2 pour 100 de cuivre, qui était refondue.

V. *Grillage* de la *fonte* de la *matte concentrée* (du n° IV) à sept feux successifs.

VI. *Fonte* de la *matte concentrée* et *grillée* (du n° V), avec addition de laitiers pauvres, qui donnaient pour résultat final du cuivre noir et une matte mince riche ou *dünnstein*, contenant environ 63 pour 100 de cuivre, et qu'on grillait avec la matte du n° V dans les trois derniers feux.

VII. *Raffinage* du *cuivre noir.* — On avait pour produit

(1) *Mémoires géologiques et métallurgiques sur l'Allemagne.* Paris, 1828, in-8°, p. 158 et suiv. — *Notice sur les mines et usines du pays de Mansfeld,* par Manès ; *Annales des Mines,* 1824, 1re série, t. IX.



du cuivre rosette, des scories et des crasses riches en oxydule.

VIII. *Refonte* du *cuivre rosette en lingots (hammergaarmachen)* produisant du cuivre malléable et des scories ou écumes très-riches en oxydule.

A Mansfeld et à Eisleben, la matte due à la fusion du minerai grillé (opération n° II de Sangerhausen), était grillée six fois de suite ; le produit grillé, *gaarrost*, était ensuite fondu avec des scories, et on obtenait du cuivre noir accompagné d'ordinaire d'une matte mince riche. Dans quelques établissements, on lavait la matte à grande eau après chaque grillage, excepté après le premier et le dernier, de sorte que tout le sulfate de cuivre était dissous et se cristallisait. L'argent concentré dans le cuivre noir en était séparé par l'ancien procédé de liquation avec le plomb (1), qui sera décrit ailleurs. En 1831, on renonça à ce procédé, et l'argent fut extrait de la matte concentrée en l'amalgamant avec le mercure. Vingt ans plus tard, l'emploi du mercure fut abandonné et l'argent fut extrait de la matte par la méthode d'Augustin, qui fut elle-même remplacée trois ans après par celle de Ziervogel. Aujourd'hui (1861), le procédé de désargentation n'a plus cours qu'à Gottesbelohnunghütte, près de Hettstädt, de façon que, dans les diverses fonderies du district, la fonte des schistes cuivreux n'est pas poussée plus loin que la matte crue, qu'on envoie à l'établissement précité pour y subir les dernières opérations.

Nous allons exposer le mode de traitement des schistes cuivreux suivi en 1860, aux usines Kreuzhütte, près de Hettstädt :

1. Le schiste contient environ 100 kilo. de cuivre par foudre (3,280 kilo.) soit environ 3 pour 100; il est grillé en tas contenant de 3,000 à 10,000 kil. chacun ; la durée de cette opération varie de six semaines à trois mois.

2. Le schiste grillé est fondu avec addition de spath-fluor, dans des demi-hauts-fourneaux, d'environ 6^m,10 de hauteur; la

(1) Héron de Villefosse, *De la richesse minérale*. Paris, 1819, 3e part., p. 345 et suiv.

matte concentrée et le cuivre noir sont accompagnés de scories et de résidus sans argent.

Le fourneau est cylindrique à partir du haut du creuset, dont la section est carrée. Voici ses dimensions (1) :

		m.
Hauteur du fourneau	....	5.962
Diamètre au gueulard	....	0.941
—	à 3.294 au-dessous du gueulard...	1.569
—	à 3.608 — ...	1.783
—	à 4.393 — ...	1.185
—	à la sole........................	0.784

Le vent est lancé par deux tuyères placées sur les parois latérales du fourneau, en sens opposé, à 0,m68 au-dessus de la sole; le diamètre des buses est de 0,m038 à l'œil. Le fond du creuset est incliné à l'avant; en face et sur la plate-forme, se trouvent deux cavités ou avant-creusets, dont la section verticale présente un cône renversé; ils ont 0m,46 de diamètre au sommet et 0m,60 de profondeur. Les matières fondues ne restent pas dans le creuset; elles *s'écoulent continuellement,* d'abord dans l'un, et puis dans l'autre des avant-creusets ou bassins qui se remplissent et qui se vident alternativement. Il y a, par conséquent, deux orifices ou trous de coulée au bas du fourneau, au niveau de la partie la plus basse du creuset et correspondant avec chacun des bassins. On appelle ces orifices des *œils;* ils sont tour à tour ouverts ou fermés. Les bassins qui sont en avant ont été comparés à des lunettes, d'où le nom de *brillenofen*, ou fourneau à lunettes. La pression du vent correspond à une colonne d'eau de 0m,20 à 0m,25 de hauteur.

La charge du fourneau se compose de : *schiste grillé*, 2 foudres, soit 6 tonnes ; *spath-fluor*, 8 quintaux ou 400 kilo.; *scorie de concentration*, 6 quintaux ou 300 kilo.; et tous les résidus, *gekrätz*, qui se trouvent sous la main. On brûle du coke anglais, à raison

(1) Ces dimensions diffèrent considérablement de celles que nous avons relevées sur les dessins des fours employés au Mansfeld, et que nous reproduisons dans notre appendice. Cette différence ne peut s'expliquer que par l'exiguité de l'ouvrage et des étalages du type décrit par l'auteur. *(Les Traducteurs.)*

de 5 *tonnen* par foudre, soit $0^{hect.}$ 73 par 1,000 kilo.; le coke léger pèse 75 kilo., et le coke dense 100 kil.o On en retire de la matte, *rohstein*, contenant de 30 à 35 pour 100 de cuivre, et de la scorie, *rohschlacke*, qui ne contient pas plus de 35 à 85 grammes de cuivre par quintal, c'est-à-dire de 0,06 à 0,15 pour 100.

3. La matte de la première fonte est grillée dans des compartiments semblables à ceux d'Atvidaberg; après le premier feu, on sort le contenu du four pour le concasser, et les morceaux qui ont besoin d'un second grillage sont mis de côté; la plus grande partie du minerai est habituellement grillée deux fois. Il est à peine nécessaire de faire remarquer qu'il importe de laisser dans la matte assez de soufre pour éviter la séparation du cuivre métallique dans la fusion suivante.

4. La matte grillée du n° 3 est fondue dans un four à reverbère. Le produit se compose d'une matte concentrée, *spurstein*, qui est coulée dans l'eau et granulée comme dans le procédé gallois, et d'une scorie, qui est écumée et conduite au loin dans de petits waggons. La charge est de 42 quintaux ou 2200 kilo. de *matte grillée*, dont le tiers ou la moitié ont été grillés une fois seulement et d'environ 4 quintaux ou 200 kila. de sable. Elle est enfournée dans le reverbère par deux ouvertures, l'une à l'extrémité du foyer et l'autre en face du trou de coulée. L'opération est conduite comme celle du n° IV, à Swansea. On enlève la scorie au bout de sept ou huit heures, et on introduit une seconde charge de 42 quintaux. Le produit se compose d'une matte concentrée, *spurstein*, et d'une scorie de concentration; la matte contient de 60 à 75 pour 100 de cuivre et atteint à peu près la moitié du poids de la matte de la première fonte. La durée de la fonte de deux charges, en tenant compte du chargement, du temps employé au brassage, à la coulée, etc., est, en moyenne, d'environ 19 heures. Le combustible se compose de parties égales de houille brune (lignite) qu'on tire du voisinage, et de houille anglaise, importée de Hambourg. La matte est bocardée, pulvérisée, et envoyée dans cet état à Gottesbelohnunghütte

pour en extraire l'argent. A Kreuzhütte, il y avait quatre fourneaux à vent et un four à reverbère (1).

Après la désargentation des mattes, le résidu pulvérulent qui renferme le cuivre à l'état d'oxyde, est fondu. Il est pétri avec 5 ou 10 pour 100 d'argile, et une quantité d'eau suffisante pour former une masse adhérente, qui est moulée à la main, en boules de 8 à 10 centimètres de diamètre. Elles sont séchées dans des étuves, et ensuite fondues dans un four à manche, mélangées avec des scories de la première matte, du quartz pilé et un peu de matte mince riche, ou, à défaut, d'un peu de pyrite de fer non argentifère. Il est essentiel qu'il y ait assez de matte pour que la scorie soit autant que possible exempte d'oxyde de cuivre. Si l'on emploie un four à reverbère, le résidu cuivreux mélangé avec de la matière charbonneuse, peut être fondu sans addition de flux ni de matte mince (2).

Tout près de Kreuzhütte, sont les nouvelles fonderies d'Eckhardtshütte, que l'on devait achever en septembre 1860. On les dit bien éclairées, plus spacieuses, et mieux ventilées que les anciennes. On y remarquait alors quatre demi-hauts-fourneaux, dont deux seulement fonctionnaient, et deux plus petits; un four à reverbère était en construction. Le vent est fourni par un ventilateur mû par la vapeur. La pression est égale à une colonne d'eau de $0^{m},10$ de hauteur; le diamètre intérieur est de $0^{m},065$ à $0^{m},075$. A Oberhütte, le vent est fourni par une cagniardelle; sa pression est égale à une colonne d'eau de $0^{m},36$ de hauteur.

(1) Les scories de la première fonte sont employées par les ouvriers pour la cuisine ou le chauffage. On enlève un morceau de scorie rouge, à l'aide d'une perche en bois; les gaz du bois en se dégageant forment un trou assez grand dans la scorie, pour qu'on puisse y placer une marmite ou tout autre vase de cuisine. Le morceau ainsi disposé sur deux barreaux de fer, au fond d'une brouette, est voituré par les femmes jusque dans leur cabanes. En hiver, ces mêmes scories servent au chauffage intérieur.

(2) La plupart des détails qui précèdent nous ont été fournis par M. Foster qui visita les usines au mois de septembre 1860. Nous en avons puisé quelques-uns dans le manuscrit qui accompagnait la collection des échantillons des usines du Mansfeld à l'exposition de 1851, et dans l'ouvrage intitulé : *Die Augustin'sche Silberextraction* par A, Grützner, Brunswick, 1851 p. 91 et suiv.

Données analytiques sur les schistes cuivreux et leur traitement dans le Mansfeld.

Analyses de Berthier (1).

	1. Minerai cru		2. Minerai grillé	3. Minerai grillé
Silice	40,0	Silice	50,6	43,8
Alumine	10,7	Alumine. Magnésie	23,4	17,2
Oxyde de fer (Fe^2O^3)	5,0			
Carbonate de chaux	19,5	Chaux	7,8	18,0
— magnésie	6,5	Oxyde de cuivre (CuO)	2,8	2,5
Pyrites de cuivre	6,0	Oxyde de fer (F^2O^3)	9,0	7,2
Potasse	2,0	Soufre	4,0	2,4
Eau et bitume	10,3	Perte par calcination	0,8	6,0
	100,0		98,4	97,1

Ces analyses de trois variétés différentes de schistes montrent, comme il était à prévoir, que leur composition est très-variable. La silice, l'alumine, la chaux, la magnésie et l'oxyde de fer, contenus dans les schistes de Sangerhausen et des autres localités du Mansfeld ont été déterminés par Grunow (2) et les résultats s'accordent assez bien avec les premiers. D'après Berthier, le schiste grillé mis dans un creuset brasqué, peut très-bien, sans aucune addition, former une scorie compacte vitreuse, sans cavités, noirâtre, translucide et très-tenace; on y trouve des grains magnétiques de matte contenant du cuivre et du fer. Le même métallurgiste fait remarquer que, d'après la proportion du soufre des 2e et 3e analyses, il est évident que le fer et le cuivre sont dans le schiste grillé, surtout à l'état de sulfures et que, par conséquent il est difficile de concevoir l'utilité du grillage, dont le résultat est l'expulsion de la matière bitumineuse et d'une portion de l'acide carbonique. Il est à désirer que des analyses de ce produit soient renouvelées.

(1) *Annales des Mines*, 1824, 1re série, tome IX, p. 63.
(2) *Handbuch der metallurg. Hüttenkunde* par Kerl 1855, tome II, p. 256.

Analyses des mattes de la première fonte (Rohstein) (1).

	1	2	3	4	5	6
Cuivre...	52,44	48,25	42,10	31,70	47,27	43,62
Fer.....	20,49	17,35	19,25	28,75	19,69	23,35
Soufre...	26,44	24,58	25,50	27,80	26,76	28,60
Zinc.....	..	2,90	5,20	4,35	..	
Nickel... Cobalt...	..	0,80	1,05	1,25	..	3,45
Plomb...	0,41	1,05	1,50	0,65	..	..
Argent..	0,13	0,30	0,27	0,16	..	..
Silice....	..	1,55	1,15	1,65	(Zn,Ni, Co,Mn) 4,09	(Carbone, matière terreuse et perte) 0,80
	99,91	96,78	96,02	96,31	97,51	100,00

Remarques. N°s 1 à 4, analyses de Heine.

1° — Le *rohstein* ou matte crue, a été fondu à Sangerhausen en 1831; la quantité de cuivre descendait quelquefois jusqu'à 40 pour 100 et alors le fer augmentait proportionnellement. Outre les éléments mentionnés, on a trouvé des traces de manganèse, de zinc, de cobalt, de nickel, d'antimoine et d'arsenic. La charge du fourneau se composait de 3 parties d'un mélange des couches *Dach*, *Noberge*, *Sanderz* et de 5 parties de *schiste-cuivreux*, avec addition de 10 à 20 pour 100 de *spath-fluor* et des *scories* provenant de la concentration et de la fonte pour cuivre noir. On brûlait du charbon de bois. 2° — d'Oberhütte, à Eisleben. 3° — de Katharinenhütte? 4° — de Kupferkammerhütte, à Hettstädt. Les trois dernières analyses ont été faites par Heine en 1844. La perte portait sur de petites quantités d'alumine, de chaux, de magnésie, de molybdène, de phosphore, etc. La silice était, il est probable, mélangée mécaniquement.

N° 5. — Analyse de Rammelsberg. Cette matte crue, *rohstein*, dont l'origine n'est pas indiquée, était partiellement cristallisée

(1) *Ann. der phys. u. chem.*, 1835, tome XXXIV p. 533. Les analyses n°s 2 à 6 sont extraites de Rammelsberg's *Lehrbuch der Chemischen Metallurgie*. Berlin, 1850, pages 224-226.

en octaèdres du système cubique, enchâssés l'un sur l'autre; sa densité était 4. 73.

Nº 6. — Analyse de Rammelsberg. Ces échantillons ont été obtenus en 1853, à l'usine de Katharinenhütte, à Leimbach, de la paroi superficielle du creuset (*gestübemasse)* dans laquelle la matte s'était infiltrée en petites particules et avait ensuite cristallisé, sous l'influence d'un refroidissement lent. Les cristaux sont plus nets que les derniers; ce sont des combinaisons d'octaëdre avec le cube, ayant des faces brillantes et très-unies, des arêtes et des angles vifs; ils ressemblent par la couleur au kupfernickel, mais quelquefois ils sont couverts d'une sorte d'enduit gris d'acier.

Un spécimen de matte crue, recueilli il y a plusieurs années au Mansfeld, est recouvert d'une efflorescence bleue et verte; sa texture est grenue et d'une couleur gris de fer rougeâtre; près de la surface supérieure se trouvent des cavités dont quelques-unes contiennent du cuivre fibreux (mousse de cuivre).

Analyses des scories de la première fonte.

	1	2	3	4	5	6
Silice	57,43	53,83	49,8	48,22	50,00	54,13
Alumine	7,83	4,43	12,2	16,35	15,67	10,53
Chaux	23,40	33,10	19,2	19,29	20,29	19,41
Magnésie	0,87	1,67	2,4	3,23	4,37	1,79
Protoxyde de fer	7,47	4,37	13,2	10,75	8,73	10,83
Oxyde de zinc	..	..	..	1,26	1,11	..
Oxydule de cuivre	0,30	0,24	..	0,75	0,67	2,03
Fluor	1,97	2,09	1,1	..	..	..
Alcali (KO) et perte	..	..	2,1	..	..	..
	99,27	99,73	100,0	99,85	100,84	98,72

Remarques. Nºˢ 1 et 2. — Scories de Sangerhausen, analysées par Heine en 1831 (1). Le nº 1 était d'un gris de perle et si léger et poreux qu'il flottait sur l'eau, comme de la pierre ponce. Le nº 2 était parfaitement fondu, vitreux et d'un vert clair. La différence entre ces deux scories était attribuée à ce que dans la fu-

(1) *Op. cit.*, p. 534.

sion de la seconde, on avait employé une plus grande quantité de spathfluor qu'à la première. N° 3. — Scorie de Mansfeld, analyse de Berthier (1) qui décrit ces scories comme vitreuses, translucides, d'un vert foncé, presque noires et quelquefois teintées en bleu. N°s 4, 5, 6. — Échantillons provenant de Kupferkammerhütte. Les analyses ont été exécutées dans le laboratoire de Rammelsberg, les deux premières par M. Hoffmann, apparemment sur le même échantillon, et la troisième par M. Ebbinghaus (2). Ces scories étaient ordinaires, vitreuses et de couleur foncée.

Les scories de mattes crues de Mansfeld et de Sangerhausen, que nous possédons, vues en masse, sont vitreuses et d'un noir olive; mais lorsqu'on les regarde à la lumière, en fragments minces, la couleur est olive foncé. D'autres échantillons sont, partie vitreux et partie opaques, et d'un gris brun; d'autres enfin, provenant d'Eisleben, qui contiennent, croit-on, du vanadium, sont vitreuses et plus ou moins bleues, comme certaines scories de hauts fourneaux.

Analyses des matte concentrée (Spurstein) *et matte mince* (Dünnstein) *de la fonte pour cuivre noir.*

La première analyse seule, est relative à la matte concentrée. La composition théorique de ces mattes, ainsi qu'elle a été calculée par Rammelsberg, est indiquée au-dessous des analyses élémentaires.

	1	2	3	4	5
Cuivre....	51,37	58,8	59,18	57,27	61,23
Fer....................	18,67	15,8	16,07	16,32	15,19 (*)
Soufre..................	24,35	22,6	20,01	22,17	24,38
Zinc, Nickel, etc.........	6,54	..	2,97	2,55	..
	100,93	98,2	98,23	98,31	100,80
Sous-sulfure de cuivre....	67,47		46,66	57,69	77,95
Protosulfure de fer.......	24,75		25,11	25,56	23,80
Sulfures de zinc et de nickel			4,44	3,81	..
Cuivre métallique........	5,98		21,96	1008	traces

(*) Avec d'autres métaux.

(1) *Ann. des Mines*, 1824, 1re série, t. IX, p. 66.
(2) *Op. cit.*, p. 226.

Remarques. N° 1. — Matte provenant de Kupferkammerhütte, analysée par Ebbinghaus, dans le laboratoire de Rammelsberg. Il manque 2,48 de soufre pour former du sous-sulfure de cuivre, ainsi que des protosulfures de fer et d'autres métaux ; aussi, Rammelsberg suppose-t-il qu'une partie du fer existe à l'état de sous-sulfure (Fe^2S). N° 2. — Matte de Mansfeld, analyse de Berthier (1). N°s 3, 4 et 5. — Ces échantillons de matte mince ont été analysés dans le laboratoire de Rammelsberg, par MM. de la Trobe, Schliesser et Boujoukas ; Rammelsberg affirme que cette matte contient toujours du cuivre fibreux, non-seulement dans les cavités, mais aussi dans la masse.

Nous avons dans notre collection, un échantillon de *spurstein*, de Mansfeld, de 0^m,019 d'épaisseur ; il contient de nombreuses cavités, allongées comme des tubes, perpendiculaires aux surfaces non brisées ; plusieurs de ces cavités contiennent des projections de cuivre métallique, en forme de dents ; la couleur d'une cassure fraîche est d'un gris noir comme celle du sous-sulfure de cuivre, avec une teinte rougeâtre nette. Un échantillon de *dünnstein*, de 0^m,006 d'épaisseur, a ses faces parallèles ; il est plein de cavités tubulaires dont plusieurs contiennent des dents de cuivre métallique en saillie ; la couleur d'une cassure fraîche est grise comme celle du sous-sulfure de cuivre ; il n'y a pas d'efflorescence à la surface. Un autre échantillon venant de Sangerhausen est boursoufflé à la surface, exactement comme le cuivre brut ou *métal vésiculeux* du procédé gallois ; il est compacte et sans porosité comme les derniers ; la cassure possède une couleur grise comme celle du sous-sulfure de cuivre ; des particules de cuivre métallique sont disséminées en petit nombre, çà et là, à travers la masse.

(1) *Ann. des Mines*, 1re série, t. IX, p. 68.

Analyses des scories de la matte concentrée (Spurschlacke) *et du cuivre noir.*

	1	2	3	4	5
Silice	33,18	34,11	33,6	38,15	37,90
Alumine	11,22	8,46	5,6	..	..
Protoxyde de fer	32,03	37,68	51,5	47,22	49,23
Chaux	17,14	13.38	5,0	11,56	9,07
Magnésie	2,96	4,57	..	0,03	1,47
Cuivre existant partiellement	..	..	Cu^2O 3.0	2,86	1,59
à l'état de sous-sulfure	1,90	0,68	..	..	..
Soufre	indéterm.	0,46	..	..	..
	98,43	99,34	98,7	99,82	99,26

Remarques. N°s 1 et 2. — Scories de la matte concentrée; les analyses ont été faites dans le laboratoire de Rammelsberg, par MM. Wornum et Hoffmann. Les scories sont décrites, plutôt pierreuses que vitreuses, d'un noir bleuâtre, ternes ou d'un éclat faible. L'acide chlorhydrique les décompose. Dans chaque analyse, l'oxygène de la silice est égal à l'oxygène de toutes les bases (17,25 : 18,96 dans la première et 17,72 : 17,90 dans la seconde). Ces scories sont, par conséquent, tribasiques, ou des monosilicates. N° 3. — Scorie de cuivre noir de Mansfeld, analyse de Berthier, qui la décrit comme compacte, pesante, noire et magnétique, analogue à certaines scories produites dans la conversion de la fonte en fer malléable (1). N°s 4 et 5. — Scories de cuivre noir. Les analyses sont de MM. Lade et Gehrenbeck, du laboratoire de Rammelsberg. Ils ont décrit les scories comme pierreuses, noires et décomposables par l'acide chlorhydrique. L'oxygène de la silice est égal à celui des bases; de sorte qu'à l'égal des scories qui accompagnent la matte concentrée, elles sont tribasiques (2).

(1) *Ann. des Mines*, id., t. IX, p. 69
(2) Rammelsberg, *op. cit.*

Analyses de la matte complétement grillée (Gaarrost).

	1	2
Cuivre	51,97	67,59
Fer	20,39	10,56
Zinc et nickel	..	0,67
Oxygène	13,61	8,67
Soufre	2,11	1,64
Matières insolubles dans les acides...	11,92	9,49
	100,00	98,62

Remarques. — Ces analyses ont été faites dans le laboratoire de Rammelsberg. La matière insoluble contenait de la silice et du protoxyde de cuivre ; d'où on peut conclure que la matte grillée se compose essentiellement d'oxydule de cuivre et d'oxyde magnétique de fer (Fe^3O^4).

Nous possédons un spécimen d'une matte, *spurgaarrost*, grillée six fois, provenant de Sangerhausen ; elle forme une masse lourde d'un rouge brun, imparfaitement fondue, avec des fragments de cuivre métallique, et paraît contenir une grande quantité d'oxydule de cuivre ; vue sous certains angles, on aperçoit distinctement, à la surface, la couleur rubis caractéristique des lamelles d'oxydule.

Analyses de cuivre noir.

	1	2	3
Cuivre	95.45	89,13	92,83
Fer	3,50	4,23	1,38
Plomb	..	0,97	2,79
Argent	0,49	Indéterm.	0,26
Zinc, nickel et cobalt	..	3,98	1,05
Soufre	0.56	1,07	1,07
	100,00	99,38	99,38

Remarques. N° 1.—Analyse de Berthier, qui ne trouva aucunes traces, ni de nickel, ni de cobalt (1). N°s 2 et 3. — analyses de MM. Hoffmann et Ebbinghaus, laboratoire de Rammelsberg. La moyenne de l'argent dans le n° 3 correspond à 2gr,375 par 1000 grammes.

(1) *Op. cit.* page 68

Analyses des loups (Eisensau).

Dans le voisinage de Magdebourg, on découvrit, en 1831, à une profondeur d'environ 1m,25, plusieurs blocs d'un métal pareil à du fer, et, comme il n'y avait pas d'usines à fer dans les environs, on supposa qu'ils avaient une origine météorique. Analysés par Stromeyer, il trouva qu'ils se composaient surtout de fer et renfermaient une quantité considérable de molybdène, qui se rencontre très-rarement et qu'on n'avait pas signalé et reconnu ni dans le fer météorique, ni dans les produits des fours. Ce métal était dur, mais réduit en petits morceaux, il pouvait se briser aussi facilement que de la fonte blanche, et se pulvériser grossièrement dans un mortier. La cassure, fraîchement obtenue, était grenue, écailleuse (*schuppig-körnig*); elle avait assez d'éclat et une couleur blanc d'étain passant au gris. En examinant différents morceaux, on remarqua qu'il y avait deux variétés de métal; l'une était sensiblement lamelleuse, à grains plus grossiers, et d'une couleur plus grise; l'autre était moins lamelleuse, d'un grain plus fin, d'une couleur un peu plus claire, et enfin, plus fragile. La densité de la variété à gros grains était 7,2182 et celle de la variété fine 7,3894. Il y avait en mélange intime avec la masse ferrugineuse, surtout dans l'espèce à gros grains, une grande quantité de sulfure métallique qui, par l'aspect et sous les autres rapports, ressemblait au minerai de cuivre panaché pourpre ($3Cu^2S + Fe^2S^3$). Ce sulfure abonde surtout à l'extérieur, et, par places, il constitue presque entièrement la surface de la masse. Dans l'intérieur de quelques-uns des morceaux, on a trouvé des quantités extrêmement petites de cuivre fibreux (1). Heine a analysé plus tard des loups d'Oberhütte, à Eisleben, et a reconnu que leur composition était identique à celle des blocs métalliques découverts à Magdebourg. Il publia, en 1836, un mémoire intéressant sur ce sujet (2). Les deux variétés de métal sont solubles dans les acides

(1) *Ann. d. Phys. u. Chem.*, Poggendorff, 1833, t. XXVIII, p. 551.
(2) *Jour. fur prakt. Chem.*, Erdmann, 1836, t. IX, p. 177.

chlorhydrique et azotique; des écailles métalliques se séparent d'abord et se dissolvent ensuite plus lentement que le reste de la masse.

	1	2	3	4	5
Fer	76,77	74,60	73,26	57,68	57,91
Molybdène	9,97	10,19	9,13	27,33	28,49
Cuivre	3,40	4,32	1,79	2,49	2,45
Cobalt	3,25	3,07	0,77	5,50	0,67
Nickel	1,15	1,28	4,63		3,42
Manganèse	0,02	0,01	..	..	..
Arsenic	1,40	2,47	..	..	..
Phosphore	1,25	2,27	6,04	4,58	3,51
Soufre	2,06	0,92	0,09	0.46	0,60
Silicium	0,35	0,39	..	..	..
Carbone	0,38	0,48	1,42	1,31	0,87
	100,00	100,00	97,13	99,35	97,92

Remarques. Nos 1 et 2 — de Magdebourg ; analyses de Stromeyer : n° 1, à gros grains ; n° 2, variété à grains fins. Nos 3, 4, 5 — d'Eisleben, analyses de Heine : n° 3, à gros grains, densité 7,578 ; nos 4 et 5, à grains fins ; densité 7,578. Suivant Heine, Augustin fut le premier à suggérer que, dans cet intéressant produit, le rôle du molybdène pouvait être considéré comme analogue à celui de l'arsenic dans le *speise*.

Les procédés suivis dans toutes ces analyses paraissent, à plusieurs points de vue, défectueux.

Rammelsberg a publié l'analyse suivante d'un produit très curieux des fonderies du Mansfeld ; son mode de formation n'est pas connu ; il est en cristaux prismatiques mal définis et la surface est couverte en partie de sulfate de cuivre ; ils sont magnétiques, et leur cassure, d'un blanc d'argent qui passe au gris, est grenue et brillante (1).

Fer	63,23
Cuivre	12,69
Cobalt avec traces de nickel	8,22
Molybdène	8,40
Soufre	9,43
	101,97

(1) *Lehrb*, p. 229.

Vitriol noir. — La matte riche fut lavée plusieurs fois à l'eau, pendant le grillage, et on fit évaporer la dissolution de sulfate de cuivre pour obtenir le sel en cristaux. L'eau-mère fut ajoutée à la liqueur obtenue par un lavage ultérieur de la matte, et on fit évaporer le liquide mélangé, puis on le fit cristalliser. On fit évaporer de nouveau la seconde eau-mère avec une nouvelle solution et on répéta encore cette opération. A la fin, il resta une eau-mère d'une couleur foncée (*schwarzlauge*), qui donna des cristaux de *vitriol noir*. Ces cristaux ont la forme du vitriol vert ou du sulfate de protoxyde de fer; ils sont d'un noir bleuâtre et quelquefois d'une dimension considérable. Le sel, suivant Rammelsberg, contient de la magnésie et des protoxydes de cuivre, de fer, de manganèse, de cobalt et de nickel, avec 7 équivalents d'eau (1), comme sa forme semble l'indiquer. Nous possédons un échantillon qui contient tellement de cobalt, qu'après avoir précipité le cuivre par l'hydrogène sulfuré, la solution a une couleur rouge assez foncée.

On trouve quelquefois mélangés avec les cristaux de vitriol noir, d'autres cristaux d'un vert bleuâtre pâle, qui ont, d'après Rammelsberg, la composition suivante :

		Oxygène
Acide sulfurique	35,56	21,30
Protoxyde de cuivre	4,47	4,31
Fer	0,52	
Oxyde de zinc, protoxyde de nickel avec un peu de manganèse et de cobalt	15,27	
Magnésie	0,63	
Potasse	18,39	3,12
Eau	25,16	22,37
	100,00	

La composition de ce sel peut s'exprimer par la formule $(RO,SO^3 + KO,SO^3) + 6HO$; sa forme ressemble à celle des sels doubles analogues de potasse et d'ammoniaque. Il est remarquable que la potasse provenant du minerai et des cendres du combustible, se concentre ainsi dans ce sel.

(1) *Lehrb*, p. 231.

Cristaux de feldspath artificiel. — Heine fut le premier à analyser et à décrire cet intéressant produit, qui se rencontra pour la première fois, en 1834, à Sangerhausen, pendant la réparation de l'un des fourneaux de fusion (1). Il était sous forme de cristaux blancs et d'un violet pâle, bien définis, incrustés aux parois du creuset du côté de la varme, sur un espace de $0^m,30$ à $0^m,75$ au-dessus des tuyères; on le découvrit en enlevant une incrustation composée principalement de blende, formée sur ce point. De semblables cristaux tapissaient les fissures et les trous de la maçonnerie; ainsi qu'une couche charbonneuse dont les lamelles minces, ayant l'apparence du graphite, mais d'une teinte plus foncée, adhéraient aussi très-fortement aux parois du foyer; les pierres de la cuve et du creuset, consistaient en conglomérat de quartz. Outre ces cristaux, on trouva dans le fourneau une substance compacte, pareille à du spath, à cassure conchoïde, mais ressemblant par sa couleur et par d'autres caractères, aux cristaux; nous en possèdons plusieurs. Quelques-uns sont parfaitement incolores, d'autres ont une teinte délicate d'améthyste, d'autres encore paraissent presque noirs, peut-être à cause d'un mélange de charbon ou de blende noire : leurs dimensions sont très-variables. Une des faces les plus grandes a jusqu'à 5 millimètres de largeur; ils rayent le verre et, suivant Heine, leur densité est 2,56; ils ont généralement la forme du feldspath *adulaire* (2). Des cristaux de la même variété de feldspath ont été pareillement trouvés dans les fourneaux de Leimbach.

Nous donnons, à la page suivante, diverses analyses sur la composition de cette matière.

(1) *Ann. d. Phys. u. Chem.* Poggendorff, 1835, t. XXXIV, p. 531. *Ueber Künstliche Feldspathbildung. Von Bergprobirer Heine in Eisleben.*

(2) Feldspath rencontré dans un des rameaux du Saint-Gothard, appelé autrefois Mont Adule. *(Les Traducteurs.)*

Analyses.

	1	2	3	4
Silice	64,53	65,95	65,03	63,96
Alumine	19,20	18,50	16,84	20,04
Sesquioxyde de fer	1,20	0,69	0,88	
Chaux	1,33	4,28	0,34	0,43
Magnésie	..	..	0,34	0,54
Protoxyde de cuivre	0,27	0,13	0,30	..
Sesquioxyde de manganèse (Mn^2O^3)	..	..	0,36	..
Oxyde de zinc				
Oxyde de cobalt	traces	traces	..	..
Potasse	13,47	10,47	15,26	12,49
Soude	..	..	0,65	0,65
	100,00	100,02	100,00	98,11

Remarques. Nos 1 et 2. — Analyses de Heine : n° 1, fondu avec du carbonate de soude ; n° 2, fondu avec du carbonate de baryte. Dans ces deux analyses, la potasse a été calculée par différence, et il est probable qu'il y avait un peu de soude. N° 3. — Échantillon de Sangerhausen ; analyse de Abich (1) ; densité, 2, 56. La silice contenait des traces très-légères d'acide titanique. L'essai a été fait avec de l'acide fluorhydrique ; Abich pense que la quantité de chaux du n° 3 est erronée, et il attribue cette erreur à la présence de la baryte. Les cristaux qu'il avait choisis étaient parfaitement purs et d'une couleur d'améthyste pâle. N° 4. — Analyse de Rammelsberg ; les cristaux provenaient des fonderies de Leimbach ; ils avaient un éclat vitreux, gris, et pour densité, 2,665 (2). De ces diverses analyses ressort la formule $KO,SiO^3 + Al^2O^3, 3SiO^3$, qui est celle de l'orthoclase.

FONTE DES SCHISTES CUIVREUX A RIECHELSDORF (HESSE ÉLECTORALE).

Les schistes occupent la même position géologique qu'au Mansfeld : on les traite depuis longtemps, mais ils ne sont pas assez argentifères pour en extraire utilement l'argent. Les produits de la fonte à Frie-

(1) *Geolog. Beobacht.* Braunschweig, 1841, p. 10.
(2) *Lehrb. d. Chem. Met.* p. 233.

drichshütte, Riecneisdorf, ont été analysés par Genth, sous la direction de Bunsen; de toutes les analyses qui ont été publiées pour élucider la question chimique de la fonte du cuivre, il en est peu qui paraissent aussi complètes et aussi dignes de foi (1).

La veine *Noberge* et la couche inférieure *Letten* de l'étage principal et le *Sanderz* subjacent, sont fondus dans ces usines; les schistes ne renferment généralement pas plus de 2 à 3 pour 100 de cuivre et les grès de 3 à 4 pour 100, rarement de 6 à 7. La pyrite de fer et le cuivre panaché sont les principaux éléments métalliques. On rencontre, accessoirement et disséminés dans la masse minérale, de la pyrite de cuivre, du cuivre rouge oxydulé, du cuivre vitreux, des carbonates bleu et vert, du cuivre natif, du kupfernickel, de la smaltine (cobalt blanc d'étain, *speise-kobalt*), de la blende, de la galène, de la molybdénite (sulfure de molybdène), du cuivre gris et autres.

La fonte comporte deux opérations :

1. Le grillage en grands tas, à ciel ouvert;

2. La fusion du schiste grillé avec les scories de cuivre noir dans un four à manche, muni de deux bassins de coulée, *brillenofen*. Au fond du creuset se forme comme d'habitude « le loup ferreux; *eisensau*; » au-dessus se rassemble la matte, couverte d'une scorie qui, suivant ses différentes modifications, reçoit les noms de scorie crue, ou *schiwiel*. A ces produits ordinaires de fonte, il s'en ajoute quelquefois d'autres, d'un grand intérêt, au point de vue scientifique. Ainsi sur la poitrine du fourneau et dans les parties froides, on trouve condensés ou sublimés, du soufre, du réalgar, de l'acide arsénieux, de la blende, de la galène, etc., en quelque sorte régénérés.

3. La matte de la dernière opération se grille à 9 ou 10 feux successifs; le produit est mélangé avec du charbon de bois et de la scorie de la première fonte et fondu dans un four à manche très-

(1) *Chemische Untersuchung der beim Kupferschiefer-hüttenprocess fallenden producte. Jour. f. prakt. Chem.*, 1846, t. XXXVII, p. 193 et suiv. Genth était le préparateur de Bunsen à Marburg. Cette recherche a été publiée aussi dans le *Berg. u. Hüttenm. Zeit.*, 1846, p. 617 et suiv.



bas (*krumofen*), où il se produit du cuivre noir et de la matte mince, *dünnstein*. Cette matte, ajoutée à la première, est grillée dans le quatrième ou le cinquième feu.

4. Le cuivre noir est affiné dans le petit foyer d'affinage ordinaire, *gaarherd* ; qui donne du cuivre rosette, de la scorie d'affinage ou des écumes *gaarkrütze*.

En voici des analyses par Genth :

Analyses de la matte.

	1 1re Matte	2 1re Matte	3 Cuivre noir ou matte mince
Cuivre	42,95	43,81	61.26
Argent	..	0,09	..
Plomb	1,21	0,87	..
Fer	27,08	24,96	13,70
Nickel	0,57	1,14	traces
Cobalt	traces	traces	4,11
Manganèse	..	2,33	traces
Calcium	0,44	0,96	id.
Soufre	28,29	26,57	22,51
	100,54	100,73	101,58

Remarques. N° 1. — Rondelle prise à la partie supérieure des bassins de coulée. Cristallisée et grenue, à cassure inégale, quelque peu lamelleuse, opaque et à éclat métallique ; la cassure fraîche est d'un jaune bronze, pâle, mais au bout de quelques secondes, elle acquiert une teinte rouge cuivrée et bleu indigo ; sa densité est 5,223. Soluble dans l'acide azotique ; remplie de cavités contenant du cuivre métallique sous forme capillaire ; l'aimant détache de la matte finement pulvérisée un sulfure de fer de la couleur des pyrites magnétiques ; la composition de la matte mince peut s'exprimer ainsi :

Sulfure de plomb	1,40	contenant	0,19 de soufre
Pyrites magnétiques (Fe^7S^8)	44,84	—	17,76
Sulfure de nickel (NiS)	0,88	—	0,31
Sous-sulfure de cuivre	49,57	—	10,03
Cuivre métallique	3,41		..
	100,10		28,29

La composition des pyrites magnétiques peut s'exprimer, indifféremment par l'une des deux formules : — $5FeS,Fe^2S^3$ et $6 FeS, FeS^2$.

N° 2. — La matte provenait de la partie inférieure des bassins de coulée (*Kupfersteinkönig*). Densité : 5,147. Les caractères extérieurs sont précisément les mêmes que pour la précédente ; elle se compose de :

Argent	0,09		
Sulfure de plomb	1,00	contenant	0,13 de soufre
Pyrites magnétiques	41.33	—	16,37
Sulfure de nickel	1,76	—	0,62
Sulfure de manganèse (MnS)	3,68	—	1,35
Sous-sulfure de cuivre	40,03	—	8,10
Cuivre métallique	11,88	—	..
	99,77		26,57

N° 3. — En plaques minces cristallines : on a reconnu que, par ses caractères physiques, cette matte ressemblait à la matte crue ; mais sa couleur doit certainement différer, on voyait à la surface une couche mince de cuivre métallique ; densité, 5,004. Sa composition se traduit par la formule $R^2S,3Cu^2S$, dans laquelle $R^2 = Fe \frac{5}{6} + CO \frac{1}{6}$. En voici la composition calculée :

Fer	14,40
Cobalt	3,80
Cuivre	61,13
Soufre	20,67
	100,00

Le soufre trouvé, excède de 1,84 celui que donne le calcul ; Genth attribue cette différence à ce qu'il a négligé dans l'analyse, de traiter après incinération, le sulfate de baryte par l'acide chlorhydrique.

Analyses des scories.

	1 Scorie de fourneau à minerai.	2 Scorie de fourneau à minerai rouge-brun.	3 Scorie de fourneau à minerai avec addition de minerai de sable.	4 Schwiel.	5 Scorie de cuivre noir.	6 Scorie d'affinage.	7 Scorie du cuivre affiné.
Argent	48.23	44.47	51.44	45.41	31.72	7.88	32.23
Alumine	6.51	12.96	19.32	18.11	2.83	0.81	5.60
Protoxyde de cuivre	0.58	1.23(*)	..	0.30	1.07	1.26	4.79
» de molybdène. (MO)	traces	0.38	..	0.25	0.23	2.36	0.87
» de fer	14.13	7.85	5.88	6.31	47.80	82.49	20.72
» de cobalt	traces	traces	..	..	0.25	traces	traces
» de nickel	id	id	..	..	traces	3.59	34.16
» de manganèse.	0.65	0.30	0.89	0.84	id	..	..
Magnésie	3.35	7.00	1.40	7.15	3.86	..	traces
Chaux	23.06	21.20	17.80	18.49	8.06	1.70	id
Potasse	3.75	2.90	1.78	3.09	3.68	0.31	1.23
Soude	0.88	0.87	0.65	0.70	1 26	0.25	0.43
Protosulf. de cuivre (CuS)	..	..	0.67	..	..	..	..
Tersulfure de molybdène (MS^2)	..	..	0.20	..	..	..	..
Protosulf. de fer (FeS).	..	..	1.40	..	..	..	..
	101.14	99.16	101.43	100.65	100.76	100.65	100.03

(*) Cu^2O

Remarques sur les caractères de ces scories.

N° 1.—Amorphe ; à cassure conchoïde et pailletée ; éclat vitreux ou cireux ; couleur entre le noir vif et le noir de velours ; rayures d'un blanc grisâtre ; translucide en paillettes minces, et d'un gris verdâtre à la lumière transmise ; facilement soluble dans l'acide chlorhydrique, avec séparation de silice gélatineuse ; densité, 2,834. La composition de cette scorie est donnée par la formule : $24(3\,RO, 2\,Si\,O^3) + 2Al^2\,O^3, Si\,O^3$. N° 2. — Rayée par des veines d'un rouge-brun ; densité 2,683 ; semblable, sous les autres rapports, à la précédente. La composition de cette scorie est exprimée par cette formule : $3\,(2\,RO, Si\,O^3) + Al^2O^3, Si\,O^3$. N° 3. — Semblable à la scorie ordinaire de la première fonte n° 1 ; densité, 2,731 ; plus ou moins vésiculeuse. La composition de cette scorie donne la formule (peu probable?) : $10\,(3\,RO, 2\,Si\,O^3) + 3\,(4\,Al^2O^3, 5\,Si\,O^3)$. N° 4. — Grenue et cristallisée, à cassure inégale

et pailletée, opaque, translucide sur les bords, d'un éclat vitreux perlé, et d'une couleur entre le gris cendré et le gris verdâtre, avec des rayures d'un blanc grisâtre; elle ne se décompose qu'en partie par l'acide chlorhydrique; densité, 3,023. Le *schwiel* est une masse impure, scoriacée, qui se rassemble autour des bords des bassins de coulée; elle contient beaucoup de matte mélangée et on la fait fondre de nouveau. Sa composition peut être exprimée par la formule : $9(2\,RO, SiO^3) + 5\,Al^2O^3, SiO^3$, ou par la formule (non moins discutable?) : $6(3\,RO, 2\,SiO^3) + 5\,Al^2O^3$, $2\,SiO^3$. On a fait des analyses partielles de trois variétés de cette scorie, *schwiel*, mais la composition en a été trouvée si variable, qu'on a jugé inutile de les compléter. La proportion de silice varie de 48,44 à 58,28 pour 100 et celle de la chaux de 18,50 à 22,27 pour 100. N° 5. — Cristallisée, en forme de feuilles, avec une surface ridée, structure grenue et en partie finement radiée, éclat vitreux presque métallique, d'une couleur entre le noir bleuâtre et le noir velouté; à rayures grises; décomposée par l'acide chlorhydrique; magnétique; densité, 3,512. La composition de cette scorie est rendue par la formule : $36\,(3\,RO, SiO^3) + 3\,Al^2O^3$, $2\,SiO^3$. N° 6. — Noueuse, vésiculeuse, à cassure inégale et cristalline, opaque, d'un éclat ni vitreux, ni métallique, d'une couleur noir de fer, rayures grises; fortement magnétique; insoluble dans l'acide chlorhydrique; densité, 4,609; les cavités sont en partie remplies de grains de cuivre métallique et d'un alliage de cuivre et de nickel, d'un blanc presque d'argent. N° 7. — Petites particules scoriacées, noires, qui ressemblent extérieurement aux *lapilli* du Vésuve; magnétique; densité, 4,135. On ne fait pas connaître comment cette scorie a été produite; l'a-t-on obtenue dans la refonte du cuivre affiné pour le rendre malléable (*hammergaarmachen*)? Sa composition peut être exprimée par la formule : $5\,(3\,RO, SiO^3) + Al^2O^3$, SiO^3.

Analyses de cuivre.

	1. Cuivre noir.	2. Cuivre noir.	3. Cuivre affiné.	4. Cuivre malléable.	5. Résidu du cuivre affiné.
Cuivre	83.29	92.24	83.90	99.31	98.97
Argent	0.059	0.10	»	0.10	0.13
Plomb	0.31	0.89	0.60	0.21	0.07
Fer	1.66	1.41	»	0.02	0.23
Cobalt	traces.	traces.	»	»	»
Nickel	3.28	4.13	1.10	0.28	0.27
Protoxyde de nickel	»	»	13.86	traces.	»
Calcium	0.05	0.13	0.10	0.03	0.04
Magnesium	0.01	traces.	0.12	0.01	traces.
Potassium	0.03	0.10	0.32	0.04	0.07
Aluminium	traces.		»	»	»
Soufre	11.31	0.98	traces.	traces.	traces.
Scorie	»	»	id.	id	0.22
	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00

Remarques. — Dans toutes ces analyses, on n'opérait pas sur moins de 15 à 20 grammes; le poids du cuivre était calculé indirectement, en déduisant le poids de toutes les autres matières, de celui du métal soumis à l'analyse. N° 1. — Rondelle supérieure : cristalline, avec surface dentelée *(zähniger oberfläche)*, à grain très-fin, à cassure ébréchée, opaque; éclat très-métallique, d'un rouge de cuivre et d'un blanc d'argent, noir quand il était terni; densité d'une rondelle retirée au milieu de l'opération, 7,305. N° 2. — Extrait du culot de cuivre qui reste après l'enlèvement de toutes les rondelles (*kupferkönig*); noueux, vésiculeux et présentant, sous les autres rapports, les mêmes caractères extérieurs que le précédent. N° 3. — Rondelle supérieure : masse plate, composée de nombreuses couches minces de cuivre métallique, adhérant ensemble, et sur lesquelles sont disséminés de petits octaèdres de protoxyde de nickel; masse cristalline, pulvérisable; cassure ébréchée; couleur entre le gris noir et le rouge de cuivre. Par l'action de l'acide azotique, on obtient un résidu insoluble, qui se compose de tout petits cristaux de protoxyde pur de nickel, mélangés avec un peu de scorie; ces cristaux sont des octaèdres appartenant

au système cubique; ils paraissent noirs à la lumière réfléchie et d'un rouge de rubis à la lumière transmise; ils sont complétement insolubles dans les acides sulfurique, azotique, chlorhydrique et nitro-chlorhydrique concentrés. Ils ne subissent aucun changement par le carbonate de soude en fusion; mais s'ils sont chauffés au rouge avec du bisulfate de potasse, il se forme un sulfate double de potasse et de protoxyde de nickel. Si on les chauffe dans l'hydrogène, ils sont réduits à l'état métallique (1). La production de ces cristaux, dans le raffinage, est un fait très-intéressant. Un échantillon de ce produit nous fut remis par Genth, il y a bien des années. Il semble assez étonnant que le potassium, le magnésium et le calcium existent dans du cuivre fondu, qui devait certainement contenir de l'oxydule et à travers lequel l'oxyde de nickel était abondamment disséminé. En. outre, la proportion de ces métaux, dans le cuivre affiné, est beaucoup plus forte que dans le cuivre noir, malgré l'oxydation puissante à laquelle ce dernier est soumis pendant l'affinage. Il résulterait même des analyses que tout le fer et la plus grande partie du nickel peuvent être retirés du cuivre noir par oxydation, sans réduction sensible dans la proportion de métaux aussi oxydables que ceux du groupe du potassium et du calcium. N° 4. — Disque épais de cuivre malléable *(hammerkupfer*, mais non pas *hammergaarkupfer)*; couleur d'un rouge de cuivre pur; d'innombrables petites fissures, à travers lesquelles le gaz s'est échappé, traversent le métal de la face inférieure à la face supérieure et donnent, surtout à ce disque, une cassure cristalline, grenue et nettement radiée. N° 5. — Echantillon provenant du culot de cuivre *gaarkupferkönig*, après l'enlèvement de toutes les rondelles; cassure vésiculeuse, cristalline et radiée.

Genth s'est assuré que dans la fonte et l'affinage du cuivre noir, l'argent n'est jamais assez concentré, dans aucune partie de la masse, pour s'extraire avec avantage. Dans le cuivre noir et affiné de Friedrichshütte, la teneur en argent par quintal (50 kil.) varie

(1) *Jahres-Bericht*. Berzelius, 1846, t. XXV, p. 179.

de 33 à 50 grammes, c'est-à-dire de 460 à 1,000 grammes à la tonne; en enlevant successivement des rondelles, pendant une opération de raffinage, on a constaté les proportions suivantes d'argent :

	Argent pour 100.
Rondelles supérieures de cuivre noir	0,059
— du milieu id	0,049
— *König* (extra) id	0,104
— la plus élevée de cuivre affiné	traces
— seconde au-dessous	0,058
Malléable (*Hammerkupfer*)	0,101
Première rondelle mince de cuivre affiné	0,059
Seconde id	0,066
Troisième id	0,105
Quatrième id	0,067
Cinquième id	0,066
Gaarkupferkönig id	0,132

Les trois analyses suivantes du cuivre affiné *(hammergaar)* de Dillenburg, dans le Nassau, sont dues à Genth :

	1 Disque supérieur	2 Disque moyen	3 Disque du fond ou *könig*
Argent	0,056	0,056	traces
Plomb	..	0.038	0,069
Fer	traces	0,107	0,015
Cuivre	99.944	99,799	99,916
Résidu	..	..	traces
	100,00	100,00	100,00

Analyse des loups **(Eisensauers).**

	1	2
Phosphore,	1,04	0,04
Arsenic	..	traces
Carbone	0,73	1,12
Soufre	0,59	0,31
Silicium	2,98	1,28
Aluminium	traces	traces
Fer	86,64	84,24
Manganèse	..	traces
Nickel	traces	
Cobalt	3,61	2,85
Molybdène	..	6,98
Cuivre	5,19	4,52
	100,78	101,34

Remarques. N° 1. — Échantillon recueilli au fond du creuset; cristallin, à grain grossier; cassure inégale, opaque; éclat métallique; couleur gris d'acier; fragile. Densité 7,466; dureté = 5,5 (entre l'apatite et le feldspath); il contient quelques cavités, dans lesquelles sont de petits octaëdres de fer métallique, réunis sous forme de dents agglomérées; il s'y trouve très-peu de cuivre fibreux; on remarque, çà et là, de petits grains ronds d'un composé cristallisé bleu-noir, mais la quantité en était trop petite pour pouvoir être examinée. N° 2. — Ce loup provenait de l'un des bassins de coulée (*brillheerd*). Cristallin, à grain fin; cassure inégale, opaque; éclat métallique; couleur entre le gris d'acier et le blanc d'étain; fragile. Densité 7,549; même dureté que le précédent; soluble dans l'acide chlorhydrique.

Produits accessoires divers.

Blende. — Elle se présente en masses cristallines, feuilletées, quelquefois composées de fibres radiées, opaques; à cassure inégale ou foliacée; éclat adamantin et métallique; couleur entre le gris de fumée et le noir grisâtre; rayure d'un gris verdâtre. Densité 3,784; dureté = 3 (spath calcaire). Soluble dans l'acide azotique; elle est quelquefois nuancée d'une couleur jaune d'or; elle n'est pas abondante. Voici l'analyse d'un échantillon, d'après Genth :

Analyse		Constitution théorique		Soufre contenu
Zinc...........	57,51	Sulfure de zinc..............	85,91	28,40
Manganèse.....	0,55	— manganèse.......	0,86	0,31
Fer............	4,08	— fer (FeS)..........	6,42	2,34
Cuivre.........	1,06	Sous-sulfure de cuivre.......	1,33	0,27
Plomb.........	2,79	Sulfure de plomb............	3,22	0,43
Molybdène......	0,15	— molybdène (MS^2)..	0,30	0,15
Calcium........	1,06	....	1,06	..
Soufre.........	31,89			31,90
	99,09			

L'état de combinaison du calcium est considéré comme douteux, mais il n'est pas difficile de le comprendre comme existant à l'état

de sulfure; celui-ci pourrait être combiné avec d'autres sulfures.

Soufre. — Il a été trouvé en cristaux qui, par l'éclat et la couleur, ressemblaient tout à fait à ceux du soufre natif.

Acide arsénieux. — Il se présente en octaëdres et en tétraëdres qui ont jusqu'à 0m,0006 de diamètre, généralement avec des dépressions en gradins; opaque et d'un éclat adamantin.

Réalgar. — Il ne s'est présenté qu'une fois dans ces usines (en 1846), en morceaux d'un magnifique rouge orange, dont la structure était cristalline et feuilletée. Nous possédons un échantillon provenant des grillages pratiqués à Freyberg.

Galène. — Elle ressemble exactement à de la galène native et présente des clivages distincts, parallèles aux faces du cube.

Fumée — Sous forme d'une poudre sèche, d'un blanc jaunâtre virant au gris; *en partie soluble dans l'eau.* La dissolution aqueuse contenait des sulfates de protoxyde de cuivre, de sesquioxyde de fer, de protoxyde de manganèse, d'oxyde de zinc, de l'alumine, de la chaux, de la magnésie et de la potasse, du chlorure de sodium et de l'acide arsénieux. On fit bouillir le *résidu insoluble* avec de l'acide chlorhydrique; la liqueur contenait les substances suivantes : acide sulfurique, oxyde de plomb, oxyde de zinc, sesquioxyde de fer, acide arsénieux, oxyde d'antimoine, chaux, protoxyde de nickel, magnésie, potasse, soude, acide molybdique, oxyde de bismuth et de la matière organique. Le *résidu*, *insoluble* dans l'acide chlorhydrique, consistait en sulfate de plomb et en composés siliceux; on y rencontrait les bases suivantes : sesquioxyde de fer, alumine, chaux, magnésie, potasse, soude, oxyde de zinc, protoxyde de cuivre et des traces d'oxyde de bismuth et de protoxyde de manganèse et de nickel oxyde.

FONTE DU CUIVRE A PERM, EN RUSSIE (1)

Suivant Gustave Rose, les minerais de cuivre de cette partie de l'Oural, se rencontrent dans le *Weisshegende* des géologues allemands. Ce sont des grés à grains de quartz et des fragments de roches dures, cimentés par une matière argilo-marneuse, qui sont imprégnés de chrysocolle, de cuivres carbonatés bleu et vert (malachite), d'oxydule, de cuivre sulfuré et cuivre gris, de pyrite de cuivre et de fer et parfois de cuivre natif.

Les grès sont recouverts d'une argile compacte bitumeuse ou schisteuse, de couleur foncée, qui contient des globules disséminés de cuivre vitreux et des strates subordonnés de pyrite cuivreuse. Les carbonates de cuivre bleus et verts se rencontrent généralement dans les plans de stratification. Les minerais sont fondus avec addition de 30 pour 100 de dolomie, et donnent un rendement moyen, évalué à 2 1/2 pour 100 de cuivre. La fonte se fait dans des demi-hauts fourneaux pourvus d'une tuyère, avec avant-creuset, comme à Atdvidaberg. En voici les dimensions :

Hauteur du fourneau........................	$4^m,44$
Diamètre du gueulard........................	0, 62
Section du ventre........................	1, 07 × $1^m,24$
— du creuset........................	1, 07 × 0, 62
Hauteur du creuset........................	0, 71

Avant-creuset semi-elliptique :

Longueur du grand axe...............	$0^m,31$
— du petit axe...............	0, 26
Profondeur de l'avant-creuset..........	0, 33

(1) *Coup d'œil sur le travail du cuivre aux usines de Perm* (appelées Jougovsk et Motovilikhinsk), par M. le lieutenant Choubine. *Annuaire du Journal des mines de Russie*, année 1842. Saint-Pétersbourg, 1845, p. 184 et suiv. Voir aussi le même ouvrage, p. 250, année 1840. *Notice sur les produits de la fonte des minerais de cuivre aux usines de Perm*, par le même auteur. Quelques-unes des analyses diffèrent considérablement de celles des produits similaires dans l'ouvrage relaté plus haut. Il y a encore un autre mémoire du même auteur, année 1841, p. 319, contenant les détails des analyses que nous avons insérées.

La quantité de minerai fondu journellement, varie de 3,684 à 4,502 kil., soit, en chiffres ronds, de 3 1/2 à 4 tonnes 1/2.

On brûle du charbon de bois de pin et de sapin, et on obtient les produits suivants : de *la fonte de fer cuivreuse*, du *cuivre noir* et *des scories*. La coulée se fait toutes les 24 heures; la scorie et la *fonte de fer* restent à la partie supérieure et on les enlève d'abord sous forme de disques ou de galettes rondes, après quoi, on retire le cuivre noir de la même manière.

Voici, d'après Choubine, les analyses de deux variétés de grés cuprifères.

	1	2
Protoxyde de cuivre.........	23,08	2,50
Acide vanadique (VO^3).......	..	0,53
Silice......................	34,91	53,15
Alumine....................	3,46	5,24
Sesquioyde de fer............	1,23	4,19
Protoxyde de fer.............	0,23	0,39
Oxyde de manganèse.........	traces	traces
Chaux...................	5,87	8,94
Magnésie................	4,09	5,77
Potasse.....................	0,38	0,84
Soufre......................	0,13	0,59
Matière bitumineuse.........	4,47	3,09
Acide carbonique............	12,66	9,33
Eau........................	7,08	2,90
	97,59	97,46

Il a été reconnu qu'en général les scories étaient très-bonnes, et que l'oxygène de la silice y était le double de l'oxygène des bases. Elles varient en densité de 2,31 à 2,78. Le cuivre noir contient en moyenne 90 pour 100 de cuivre; sa densité varie, suivant les proportions du fer, de 7,811 à 8,09 7. Un spécimen analysé par Choubine a donné :

Cuivre.........	90,52
Fer............	6,17
Vanadium......	1,21
Carbone.......	0,94
	98,84

D'après cette analyse, il y a probablement une erreur considérable dans le dosage du carbone; car, en admettant que le fer ait été combiné avec la quantité maximum de carbone (environ 5 pour 100) il n'y aurait pas moins de 0,615 de carbone en combinaison avec le cuivre et le vanadium; or, cette conclusion est entièrement contraire aux résultats obtenus par d'autres observateurs.

La *fonte cuivreuse* constitue un produit intéressant. Un échantillon était blanc, d'une structure grenue et à cassure unie. La fonte extrêmement dure, rayait facilement le verre; sa densité était 7,432; on y distinguait des particules ou des petits grains de cuivre métallique, disséminés dans la cassure. On suppose que sa grande dureté provient de la présence du vanadium.

Analyse de la fonte cuivreuse.

Fer................	75,97
Cuivre.............	12,64
Vanadium..........	1,99
Aluminium.........	0,89
Calcium............	0,95
Magnesium.........	0,78
Silicium............	2,51
Carbone...........	3,03
	98,76

Les galettes de fonte sont stratifiées avec des couches de charbon de bois et fondues dans un foyer d'affinage (*gaarherd*) revêtu préalablement d'un mélange d'argile et de sable. On a pour produits, du cuivre noir et une scorie de silicate de protoxyde de fer, qui, vu sa fusibilité, s'écoule d'elle-même. La silice est fournie par l'enduit du creuset et par le silicium contenu dans le métal. La densité de cette scorie était 4,070. En voici la composition :

Silice....................................	18.15
Acide vanadique..........................	1.57
Alumine..................................	0.36
Protoxyde de fer..........................	75.50
Id. de cuivre (Cu^2O?)...................	0.40
Chaux....................................	1.97
Magnésie.................................	1.03
	98.98

La formule correspondante est à peu près 6Fe O,Si O^3.

Le cuivre de cette scorie est sous forme de grains métalliques. On passe en douze heures, au foyer d'affinage, 491 kil. de fonte, dont on retire 70^{kil},5 de cuivre noir, et 564^{kil},9 de scories.

Quand cette scorie renferme 1/2 pour 100 de cuivre, elle est refondue avec des scories impures provenant de la première fonte de minerais et des scories d'affinage. De là deux produits : une scorie et un « *loup cuivreux;* » la densité de la scorie, égale à 3,271, était composée de :

Silice	31.61
Acide vanadique	1.30
Alumine	1.48
Protoxyde de fer	57.00
Id. de cuivre (Cu^2O?)	0.91
Chaux	4.24
Magnésie	1.58
	98.12

dont la formule est approximativement 3RO, Si O^3. On remarquera que cette scorie contient plus de 1/2 pour 100 de cuivre; elle ne peut donc pas être considérée comme parfaitement pure, car on a vu que la scorie produite par la fusion de la fonte cuivreuse est refondue quand elle contient seulement 1/2 pour 100 de cuivre.

Dans les « loups cuivreux, » le cuivre est mécaniquement mélangé et n'excède pas en moyenne 30 pour 100. Leur densité varie entre 6,438 et 6,672; l'un d'eux avait pour composition :

Fer	76.30
Cuivre	19.90
Vanadium	0.12
Aluminium	0.43
Calcium, Magnesium	traces.
Silicium	0.83
Carbone	0.73
Scorie	3.33
	101.64

Ce traitement de la fonte s'explique par l'impossibilité où l'on est de se procurer suffisamment de pyrites de fer ou de cuivre. Le cuivre s'extrait des loupes, de la même façon que la fonte.

Choubine prétend que la scorie de fer cuivreux, due au raffinage de la fonte, ne peut être ajoutée aux lits de fusion de la première fonte, et cela pour deux raisons : la première, c'est que la moitié du fer contenu dans le silicate de protoxyde de fer de la scorie (de la formule ci-dessus), se dégage pendant la fusion; la seconde, c'est que la chaux et la magnésie des minerais de cuivre traités, tendraient à déplacer l'oxyde de fer de la scorie et favoriseraient ainsi la formation de loups ferrugineux. A l'appui de la première raison, il n'y a, que nous sachions, de preuve expérimentale de la séparation du fer par la simple fusion d'un silicate de protoxyde de fer fortement basique; quant à la seconde, elle est inadmissible, après avoir affirmé que le minerai est essentiellement un grés imprégné de cuivre, et lorsqu'on n'ajoute pas moins de 30 pour 100 de dolomie, pour réduire la silice. Une portion de cette dolomie pourrait sans doute avoir été remplacée avantageusement par une scorie riche en protoxyde de fer.

Le cuivre noir est affiné dans le *spleissofen* des Allemands (1). C'est une sorte de four à réverbère, dont la sole brasquée est concave. Le cuivre fondu est exposé à l'action oxydante du vent d'une tuyère, placée à l'extrémité du grand axe du laboratoire, dans la paroi droite du four. Son diamètre, à l'œil, est de $0^m,04$; la pression du vent de $0^m,03$ de mercure. On insuffle en moyenne, $6^{m^3},3436$ d'air par minute. La charge de cuivre noir est de 1965 kil. Du sable siliceux est jeté à la surface du bain, pendant tout le cours de l'opération. La scorie sort du four par un canal pratiqué du côté de la porte de travail, comme la litharge dans la coupellation du plomb. Le cuivre s'écoule dans des bassins circulaires, creusés à l'extérieur ou à l'opposé du foyer. On l'enlève par rondelles qui sont refondues dans un petit foyer d'affinage

(1) Le foyer d'affinage hongrois (Voir à l'*Appendice*).

et quand le cuivre a acquis la fluidité convenable, on le coule dans des lingotières. Voici, d'après Choubine, la composition du cuivre affiné :

Cuivre	96.54
Oxydule de cuivre	1.41
Vanadium	0.21
Fer	0.78
	98.94

La proportion considérable du fer, doit être exceptionnelle ; on n'y a pas trouvé d'étain, d'antimoine, ni d'arsenic.

D'après des notes prises au cours de M. Le Play, M. Rivot a publié récemment, sur le traitement des grés imprégnés de minerais de cuivre (1), une description de la méthode de Perm, qui diffère de celle de Choubine par quelques points. Ainsi, la fonte est soumise à une seconde fusion dans un cubilot pareil à ceux ordinairement employés dans les fonderies de fer ; « en maintenant les métaux en fusion tranquille, pendant un certain temps, on détermine une séparation plus nette de la fonte et du cuivre ; on obtient une nouvelle quantité de cuivre noir très-chargé de fer, et de la fonte à peu près pure, qui peut être utilisée pour le moulage. »

Outre la dolomie, on mélange dans la première fonte, avec le minerai, de 25 à 30 pour 100 de scories de la première opération. Cette scorie, qui coule de l'avant-creuset, ne doit pas contenir plus de 0,003 pour 100 de cuivre ; on assure que c'est la scorie la plus pure de toutes les usines à cuivre connues. La scorie qui accompagne le métal, contient du cuivre en grains qui n'est donc pas perdu, puisqu'on refond cette scorie ; en conséquence, quand le fourneau va bien, la fonte ne doit pas contenir plus de 3 pour 100 de cuivre.

La théorie de la méthode de Perm est très-simple : le cuivre des minerais est à l'état de carbonate et de silicate, dont la base est l'oxyde de cuivre. Quand le carbonate de cuivre est chauffé au rouge, dans une atmosphère chargée d'oxyde de carbone, ou

(2) *Principes généraux du traitement des minerais métalliques*. Paris, 1859, t. 1, p. 86.

en contact avec du charbon, le cuivre se réduit facilement et d'une manière complète à l'état métallique; quand le silicate de cuivre est exposé à l'action de la chaux et des mêmes agents de réduction, sous une forte chaleur rouge, tout le cuivre passe également à l'état métallique. Il est évident que dans sa descente à travers le fourneau, le minerai est exposé à ces conditions de réduction; non-seulement tout le cuivre est réduit, mais encore une quantité considérable de fer est converti en fonte. On peut conclure de la formation de la fonte, qu'après sa réduction, le fer a dû être, pendant quelque temps, en contact avec le carbone, à une température bien plus élevée que celle nécessaire pour la réduction de tout le cuivre. La présence du fer métallique tendrait donc à assurer la séparation du cuivre d'avec tout silicate de cuivre qui, autrement, échapperait à la réduction.

En décrivant l'affinage du cuivre noir, M. Rivot dit que : « Quand la fusion est à peu près complète, on diminue autant que le permet la nature du combustible, l'action oxydante, en cessant de lancer de l'air dans le four, et on charge des minerais pyriteux, c'est-à-dire des sulfures de fer et de cuivre, et des fondants siliceux. Les gangues du minerai servent à scorifier les oxydes de fer et de cuivre produits pendant la fusion; l'excès du soufre des pyrites forme avec les métaux des protosulfures de fer et de cuivre (1). »

Suivant Choubine, comme la matte produite dans la fonte de certains minerais et contenant 50 pour 100 de cuivre, est en très-petite quantité, on la passe directement au foyer d'affinage sans la griller. Par l'action du sulfure de fer sur le silicate de cuivre de la scorie, il se forme un silicate de protoxyde de fer et un sulfure de cuivre. Trois heures environ après l'addition de minerai pyriteux à la charge, on enlève la scorie, on donne le vent, et l'opération s'achève de la manière accoutumée. Suivant M. Rivot, « le cuivre noir soumis à l'affinage contient 12 à 15 pour 100 de carbone et

(1) *Op. cit.* page 106. Le proto-sulfure de cuivre, est d'après le Dr Percy du sous-sulfure.



de fer; » d'où l'on pourrait croire que le cuivre noir contient une quantité considérable de carbone; si telle est son opinion, l'auteur a probablement en sa possession des preuves expérimentales sur la combinaison du carbone et du cuivre, qu'il serait intéressant de faire connaître.

Comme les minerais de Perm sont extrêmement pauvres, et qu'ils se fondent pourtant avec avantage, il est instructif de connaître les conditions précises de leur traitement. Voici, à ce sujet, des détails empruntés à l'intéressant mémoire de Choubine, que nous résumons dans le tableau suivant :

Résumé du traitement suivi à Perm.

		Pouds 1 = 16 kil. 372.	Moyenne du cuivre p. 100	Observations.
Fondu dans six hauts-fourneaux dans l'espace de 40 jours....	Minerais..........	60000	2.5	Les scories étaient très-liquides, et à l'essai par la voie sèche, elles ne donnaient pas de traces appréciables de cuivre. Cette méthode d'essai pour les scories de cuivre n'est pas du tout satisfaisante, et peut conduire à des conclusions erronées. Une scorie peut contenir une quantité considérable de cuivre, et cependant n'en pas donner de traces appréciables par cette méthode. La quantité d'air injecté dans le fourneau était de $9^{m3}64$ par minute.
	Dolomie...........	18000	..	
Produits obtenus..............	Cuivre noir.........	1470	90.0	
	Fonte cuivreuse...	615	15.0	
	Matte.............	30	50.0	
	Scories impures...	430	0.3125	
	Total.......	2565		
Perte du cuivre sur le cuivre total contenu dans le minerai et les produits cuivreux.....	....	..	4.536	
Minerai fondu journellement dans chaque fourneau............	....	250	..	
Charbon consumé pour tout le minerai fondu 2.350 korobs ou 3,9165 pour 100 pouds. 1 korob de charbon contient 20 pouds ou 800 livres russes.				
Fonte de la scorie de fonte cuivreuse (laitier de fer) dans six hauts-fourneaux pendant 36 heures avant qu'on ne les mît hors pour réparations........	Scorie de fer.....	1800	1.5	Le prix de revient de la fonte de 100 pouds de minerai s'élève à 3 r. 342 7 kop. arg. (1 r. = 4 francs suivant le taux moyen change) et 1 kopeck argent = 0 f. 04. Le coût de la main-d'œuvre et du transport aux fonderies était de 7 r. 22 2/7 k. arg.
	Scories de four de fusion impur.....	1800	0.3	
	Total	3600		
Produits obtenus..............	Loupes cuivreuses.	120	27.0	
Fonte de cuivre................	....	.	0.689	
Charbon consumé : 81 korobs ou 2 1/4 pour 100 pouds.				
Fonte de scorie d'affinage dans un fourneau pendant 40 jours.	Scorie d'affinage ..	9000	5.0	
	Scories de four de fusions impures..	9000	0.3125	
	Total.......	180[illegible]		
Produits obtenus..............	Cuivre noir........	4[illegible]	90.0	
	Fonte cuivreuse...	2[illegible]	15.0	
	Total.......	700		
Perte de cuivre...............	....	..	2 277	
Charbon consumé, 385 korobs ou 2 139 p. 100 pouds.				

Résumé du traitement suivi à Perm (suite du tableau).

		Pouds (1 p = 16 k. 372)	Moyenne du cuivre p. 100.	Observations.
Fonte de scorie de fer dans un fourneau pendant 42 jours....	Scorie de fer... ..	7500	1.5	
	Scorie de four de fusions impures..	7500	0.3125	
	Total.......	15000		
Produits obtenus.............	Loupes cuivreuses.	4500	30.00	
Perte du cuivre...............	....	..	0.708	
Charbon consumé, 300 korobs ou 2 pour 100 pouds du mélange.				
Fonte cuivreuse traitée dans un foyer d'affinage pendant 10 jours......................	....	300	15 0	Les frais de traitement de 100 pouds de fonte cuivreuse s'élevaient à 2 r. 95 k. arg.
Produits obtenus..............	Cuivre noir.......	43 l. 30 (1 l. =0 kil. 4093	90.0	
	Scorie de fer......	345	1.5	
	Total.......	388.30		
Perte de cuivre...............	....	..	1.0	
Charbon consumé 6 korobs 3/4 ou 2 1/4 pour 100 pouds.				
Loupes cuivreuses fondues dans un foyer d'affinage pendant 10 jours......................	....	300	30 0	
Produits obtenus..............	Cuivre noir.......	95	90.0	
	Scorie de fer......	260	1.5	
	Total.......	355		
Perte de cuivre..	....	..	0.666	
Cuivre noir affiné dans un fourneau pendant 13 jours 1/2...	...	2625	90.0	Suivant Choubine, il est plus économique d'affiner le cuivre noir dans le speissofen avec du bois comme combustible, que dans le Gaarheerd avec du charbon; comme preuve à l'appui, il cite les faits suivants: en raffinant 100 pouds de cuivre noir dans le speissofen, il faut 1/3 sag. cub. de bois; et en refondant 100 pouds de cuivre affiné, qui est plus fusible que le cuivre noir, on consume 3 korobs 1/2 de charbon. Mais 1/3 sag. de bois vaut en moyenne 1 korob 1/4 des charbon. Le charbon est tiré du *sapin*, *pin* et *tilleul*
Produits obtenus.............	Cuivre affiné......	2360	97.5	
	Scorie d'affinage...	550	5.0	
	Résidu...........	2.20 l.	95.0	
	Brasque imprégnée de cuivre........	13	3.8	
	Total.......	2925 20		
Perte de cuivre...............	....	..	1.30	
Bois consumé, 9 sagènes cubiques 1/4 (1 sag. cub. = 2m.3 1,336) ou 1/3 pour 100 pouds.				
Refonte et coulée de cuivre affiné dans le Gaarheerd pendant 10 jours...............	....	1250	97.5	Prix de revient de la refonte de 100 pouds de cuivre affiné, 4 r. 9 copeck. arg.
Produits obtenus..............	Cuivre en lingots..	1216.10 l.	99.5	
	Rognures de cuivre	0. 5	99.5	
	Scorie...........	41.10	5.0	
	Total.......	1257.25		
Perte de cuivre...............	....	..	0.126	
Charbon consumé, 43 korobs 3/4 ou 3 1/2 pour 100 pouds.				

TRAITEMENT DU CUIVRE A AGORDO

Grillage en noyaux (Kernrosten)

L'attention a déjà été appelée (p. 81) sur ce curieux et intéressant procédé, qui permet de traiter avec avantage et en grand, des minerais sulfurés très-pauvres, dont la teneur ne dépasse pas 1 à 1 1/2 pour 100 (1).

Quand de la pyrite martiale, renfermant de 1 à 2 pour 100 de cuivre, cassée en morceaux de la grosseur du poing, est soumise à un grillage très-lent au contact de l'air, il arrive, non-seulement qu'une partie du soufre se dégage, mais encore que le cuivre se concentre au milieu d'une masse sphéroïdale agglutinée, composée de cuivre, de fer et de soufre. Cette masse se nomme *tazzone* (noyau), d'où le nom de grillage en noyaux. Les parties métalliques sont renfermées dans une enveloppe, ou écorce terreuse très-appauvrie, plus ou moins poreuse, consistant surtout en sesquioxyde de fer, et qui se détache promptement avec quelques petits coups de marteau. Les noyaux nettoyés vont à la fonte crue et les enveloppes sont lessivées dans l'eau, pour faire dissoudre la petite quantité de sulfate de cuivre qu'elles contiennent encore. Les résidus lavés, renfermant encore du cuivre à l'état d'oxyde, et probablement aussi de sulfate basique, sont employés à la couverture des tas de minerais, qui sont grillés en plein air; on en forme aussi le lit sur lequel le minerai est empilé. Après avoir servi à ces usages, on les lave de nouveau pour en extraire tout le cuivre qui est rendu soluble par l'action de l'acide sulfurique, produit directement par la décomposition du sulfate de fer formé pendant le grillage, ou par les actions réunies de l'acide sulfureux et de l'air atmosphérique (p. 13).

Ce procédé paraît remonter à une époque assez ancienne, sans qu'on puisse bien en fixer l'origine; il est exploité avec une grande habileté à Agordo, dans la Haute-Vénétie, où il a

(1) Ce procédé a pour but, non-seulement d'expulser, comme à l'ordinaire, une partie du soufre, mais encore de concentrer le cuivre dans une quantité moindre de matières; c'est là le trait caractéristique. (*Les Traducteurs.*)

été introduit pour la première fois en 1692, à peu près tel qu'il est encore usité, par un ingénieur prussien nommé Frédéric Weyberg (1); il est également suivi à Mülbach, en Tyrol, mais sur une moindre échelle. En 1713, Swedenborg en a publié la description, et depuis lors il ne paraît pas avoir subi de bien grandes modifications (2). Suivant M. David Forbes, employé il y a quelques années, aux usines d'Espédal-Nickel, en Norwége, le grillage en noyaux y était depuis fort longtemps en usage, et il y est toujours pratiqué.

Exposons maintenant de quelle manière cette méthode fonctionne aujourd'hui à Agordo, sous la direction de M. Lürzer, près duquel divers renseignements ont été puisés, entr'autres : une série complète et caractéristique de dessins coloriés, représentant les différentes périodes de concentration subie dans le grillage jusqu'à l'entière formation des noyaux, ; des dessins du four styrien qu'il a imaginé et appliqué, dit-on, avec beaucoup de succès (3). D'autres détails devaient être fournis, qui n'ont malheureusement pas paru; ils auraient, sans doute, éclairci beaucoup de points obscurs.

Un mémoire très-intéressant, sur le mode d'exploitation et de traitement métallurgique de ces minerais a également été publié, en 1855, par M. Haton (4); divers détails de cet écrit seront aussi mis à contribution pour suppléer à l'insuffisance des premiers (5). (Voir l'*Appendice.*)

(1) *Mémoire sur les établissements d'Agordo* (Haute Vénétie), par M. Haton, ingénieur des mines. *Ann. des Mines*, 5e sér. 1855, t. VIII, p. 416.

(2) *Regnum subterraneum, sive minerale de Cupro,* 1734, p. 144. Les ouvrages métallurgiques de cet auteur remarquable nous paraissent très-imparfaitement connus; du moins on les cite rarement; et cependant il n'y en a point qui soient plus dignes de l'attention de ceux qui s'intéressent à l'histoire de la métallurgie. Ils forment deux volumes in-folio avec de nombreuses gravures à l'eau forte. Nous avons eu occasion de les citer, dans la Métallurgie du fer. (Voir aussi l'Introduction.)

(3) Nous ne voulons pas passer non plus sous silence les obligations que nous devons au professeur Miller, de Cambridge, dont l'intervention gracieuse nous a valu ces dessins.

(4) *Ann. des Mines,* 5e série, t. VIII, p. 416.

(5) *Berg. u. hüttenmannisches Jahrbuch.* Tunner, 1853, t. III, p. 339 et 1854 et t. IV, p. 242.

M. Rivot a longuement décrit ce sujet dans sa Métallurgie du cuivre (1859), et bien qu'il semble avoir surtout puisé ses informations dans le mémoire de M. Haton, il diffère cependant de cet auteur sur plusieurs points. Les gravures qu'il donne du four styrien semblent prises, avec quelques changements, sur celles de M. Haton; or celles-ci se rapprochent bien plus de celles de M. Lürzer.



Composition du minerai. — Il se présente dans les terrains anciens, en masses énormes ou en amas lenticulaires, placés à la séparation des schistes et du calcaire ancien. Il est compacte, couleur jaune de laiton, offrant une cassure grenue comme celle de l'acier ; à l'œil nu, il paraît exempt de gangue, bien qu'en réalité, il contienne du quartz finement disséminé à travers la masse. La pyrite arsénicale, le cuivre pyriteux, la blende et parfois la galène s'y rencontrent mélangés intimement, ou en ramifications inégales ou encore en petits nodules. Voici sa composition moyenne :

Cuivre	1.60
Fer	43.15
Soufre	50.25
Quartz	5.00
	100.00

Il contient en moyenne 2 pour 100 de cuivre ; cependant, cette proportion varie considérablement ; ainsi il peut en être tout à fait exempt, ou, dans des cas exceptionnels, en contenir jusqu'à 25 pour 100. M. Lürzer pense que le minerai se compose probablement d'un mélange de pyrite de fer ($Fe S^2$), de pyrite magnétique ($Fe^2S^3+5Fe^2S^3$) et de pyrite cuivreuse ($Cu^3S+Fe^2S^3$), de blende et de galène, d'antimoine et d'arsenic, dont la proportion n'est pas moindre de 2,5 pour 100; on trouve du cobalt dans la solution de sulfates métalliques obtenues par le lavage des enveloppes grillées; l'étain se rencontre dans le cuivre.

Le minerai est cassé en morceaux de la grosseur du poing, trié et assorti à la main en cinq classes : 1° la pyrite de fer qui est rejetée ; 2° la pyrite de cuivre pauvre, tenant moins de 1,5 pour 100 ; 3° la pyrite moyenne, contenant de 1,5 à 4 pour 100 ; 4° la meilleure ou la pyrite riche, contenant généralement de 4 à 8 pour 100 et au-dessus ; 5° enfin, celle qui est imprégnée de galène. La masse minérale donne, à l'extraction, des minerais pauvres, moyens et riches dans la proportion respective de 51,63 ; 46,16 et 2,22.

Les minerais riches mélangés avec les noyaux, sont fondus crus, suivant l'habitude, au demi-haut-fourneau. (Voir l'*Appendice.*)

On opére par deux méthodes de grillage : par l'ancienne méthode, en tas ou en meules, et par la nouvelle, dans des fours spéciaux.

Grillage en tas. — Ils ont la forme de longues pyramides tronquées, à base rectangulaire, d'étendue variable; la section transversale est un trapèze, ayant 6 mètres à la base et 2^m,50 de hauteur. Ces meules renferment en moyenne 210 tonnes de minerai et sont toujours au nombre de 60 à 65. Leur construction exige des soins particuliers qu'il est utile d'indiquer.

L'emplacement que doit occuper la meule est creusé à la profondeur d'environ 1^m,30; puis on remplit le vide jusqu'au niveau du sol avec les résidus ferrugineux déjà lavés ; on dispose ensuite au-dessus la pyramide des minerais en morceaux, en ayant soin de ménager des lits inclinés de schlich; au nombre de quatre ou cinq, suivant la direction de la longueur, et destinés à empêcher une communication trop facile entre les diverses parties de la meule, et à neutraliser les courants d'air transversaux. Le tout est recouvert de terre et de résidus ferrugineux lavés, sur 0^m,12 ou 0^m,15 d'épaisseur. Aux angles inférieurs du tas, on ménage, à l'aide de bûches, de petites chambres, dans lesquelles on place du menu bois et des copeaux pour allumer la meule, quand elle est terminée.

A la fin de la journée, le bois est entièrement brûlé ,on bouche les vides qu'il a laissés, la combustion se propage alors d'elle-même à travers la masse, alimentée seulement par le soufre des pyrites, et l'opération du grillage s'accomplit sans interruption pendant huit ou dix mois. Au bout de cinq ou six semaines, le soufre commence à paraître et on le recueille. Quand les dégagements gazeux ont complétement cessé, on laisse les tas se refroidir pendant un mois, puis on ôte la couverte et on reprend les matières, qui sont portées sur l'aire de cassage.

Fabrication du soufre. — Sous l'influence de la chaleur, le

soufre des pyrites se volatilise et se condense d'abord à la surface de la meule, en s'élevant de la base des tas; mais comme la température augmente peu à peu, le soufre passe dans cette partie à l'état liquide, sans toutefois couler au fond, où il se volatiliserait de nouveau. A ce moment, on pratique dans la couverte, des cavités hémisphériques de $0^m,25$ de diamètre, à l'aide d'une masse qu'on y enferme. Ces cavités sont placées là où le dégagement du soufre paraît le plus abondant. Tous les jours un ouvrier spécial fait la visite du tas, et recueille avec une cuillère en fer le soufre qu'il verse dans un petit baquet en bois. Au bout de quelque temps, ces récipients deviennent improductifs; il faut alors enlever la couverture alentour et la remplacer par des matières nouvelles. La quantité de soufre obtenu, par rapport au minerai, est de 0,002, et par suite le rendement est de 0,004. La récolte continue jusqu'à la cessation du dégagement des gaz.

Fours styriens. — Ils se rapportent à la méthode de grillage sur des aires. Les fours styriens ont été construits pour la première fois à Mühlbach, et ont été adoptés à Agordo peu de temps après par M. Lürzer, en 1853. On a reconnu qu'ils donnaient des résultats décidément meilleurs que l'ancien procédé en meules ou en tas, à ciel ouvert. Ils sont représentés par les figures 41, 42 et 43.

Fig. 41, partie du four en élévation latérale et partie en coupe, suivant les lignes A B C D E F de la figure 42, qui représente une coupe horizontale suivant la ligne GH de la figure 41; fig. 43, coupe transversale suivant la ligne KL. La figure 42 a été exécutée sur un dessin de M. Lürzer; les autres sont extraites du mémoire de M. Hatton.

L'emplacement des minerais soumis au grillage est entouré d'une enceinte muraillée, et offre des détails assez compliqués de construction. On a ménagé dans les murs, élevés de 3 mètres, des récipients ou chambres destinées à la récolte du soufre. Elles sont mises en communication avec l'intérieur par des canaux *a a a*, inclinés, au nombre de neuf (fig. 41), et convergents, afin qu'un petit

nombre de chambres suffise pour répartir uniformément les ouvertures sur la paroi interne. La longueur du four est arbitraire ; il est divisé en sections ; le sol de chacune d'elles est formé par quatre plans inclinés, dont la pente est dirigée vers les angles.

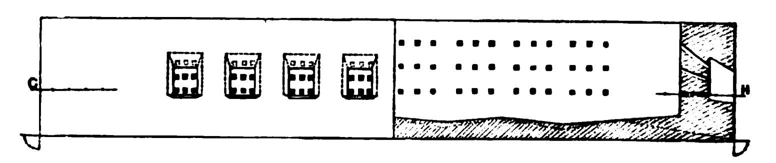


Fig. 41. Four styrien de grillage. Élévation latérale et coupe sur A B C D E F, fig. 42.

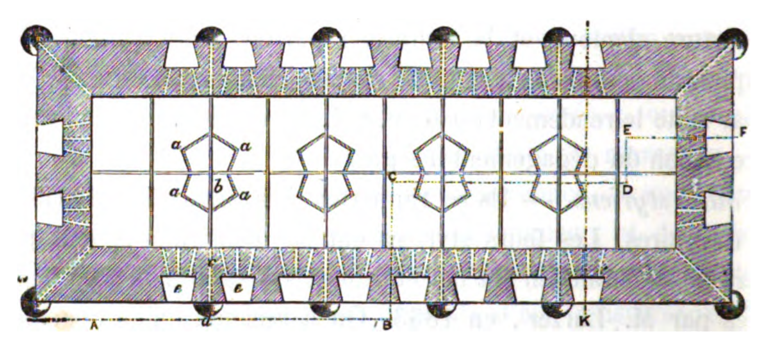


Fig. 42. Four styrien de grillage. Coupe horizontale sur B H, fig. 41.

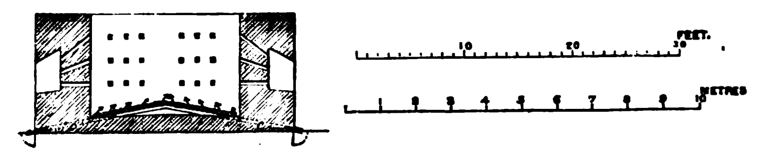


Fig. 43. Four styrien de grillage. Coupe verticale sur G H, fig. 41.

Des rigoles desservent les intersections de la base pyramidale formée par les plans inclinés du sol de chaque section ; d'autres *a*, *a*, *a*, sont tracées sur les faces mêmes de ces pyramides. Sur la face des arêtes de thalweg et au niveau du sol, sont pratiquées dans le mur des rigoles *c*, *c*, fig. 42 et 43, pour l'écoulement du soufre liquide, et aboutissant au dehors à des récipients en forme de quart de sphère. Le but de cet arrangement est double :

de faire pénétrer d'abord l'air extérieur dans le tas, ensuite d'amener au dehors le soufre déposé sur le sol. Enfin, quatre ouvertures ou chambres *e*, *e* sont ménagées dans les angles, pour fournir l'air nécessaire à la mise à feu. Une halle en charpente, recouverte d'une toiture en planches, abrite tout l'appareil contre les intempéries.

Mode de chargement. — Cette opération nécessite encore des soins particuliers. On commence à placer aux quatre angles le bois nécessaire pour allumer le four, et par recouvrir les rigoles de pierres plates. Au sommet, *b*, des croisements culminants de ces conduits, on élève des cheminées, formées de couronnes superposées et séparées l'une de l'autre à l'aide de pièces cubiques, toutes confectionnées avec du minerai menu gâché et du schlich tamisé. Cette disposition a l'avantage de répartir à la fois l'air dans toute la masse, et aussi de fournir des noyaux du schlich qu'on ne pouvait obtenir par l'ancien procédé. On accumule enfin le minerai dans tout l'espace vide, en alternant par couches, le gros et le menu, et en réservant de distance en distance quelques lits de copeaux, pour activer la mise à feu. Il ne reste plus alors qu'à rétablir la partie du mur qu'on avait été obligé d'abattre, pour faire le défournement et allumer. La combustion une fois bien acheminée avec le bois, se continue comme ailleurs avec le soufre du minerai. On traite 288 tonnes à la fois, et le grillage dure de cinq à six mois.

Cassage et triage. — Après le défournement, le gros se sépare du schlich et est porté à l'atelier de cassage. Des enfants armés d'un marteau fendent les morceaux et détachent le *tazzonne* (noyau) de l'enveloppe terreuse (oxyde de fer) où il est renfermé. L'essentiel est qu'aucun noyau n'échappe, parce qu'il serait perdu dans le traitement par la voie humide (1). En outre, il faut diminuer autant

(1) Dans un récent voyage en Espagne, M. Petherick a visité une localité où l'on exploitait une grande quantité de pyrites de fer cuivreuses, d'où l'on extrayait le cuivre à l'état de sulfate, après le grillage du minerai ; tous les noyaux formés pendant le grillage étaient lavés avec l'enveloppe et ensuite rejetés. Les échantillons de minerai grillé qu'il avait recueillis lui-même et qu'il nous fit voir, consistaient en noyaux distincts et caractéristiques, petits, il est vrai, mais cependant trop précieux, semble-t-il, pour être négligés ainsi.



que possible la quantité de terre ferrugineuse qu'on ne peut jamais enlever entièrement. Les incuits sont mis de côté et repassés dans un nouveau tas de grillage. Peut-être serait-il possible de tenter une séparation plus parfaite, au moyen d'engins mécaniques établis sur la différence de ténacité des noyaux, qui sont durs, et de la croûte terreuse, relativement plus friable.

Les proportions des divers produits, y compris la terre qui reste inévitablement adhérente aux noyaux des minerais grillés, sont les suivantes :

		Pour 100.	Pour 100.
Terre			86.74
Noyaux bons	89.00	11.78	
— pauvres	11.00	1.48	
	100.00	13.26	13.26
			100.00

D'où les teneurs moyennes en cuivre sont :

Pour les bons	5.02	pour 100	Moyenne : 4.5 pour 100 de cuivre.
Pour les pauvres	4.45		
Pour les enveloppes	0.7041		

La moyenne de cuivre est déduite par le calcul.

La consommation de bois nécessaire par tonne de minerai cru, est de :

Bois de corde	0st.025
Copeaux	0st.001

Le grillage occupe sept ouvriers à la tâche, et le cassage cent vingt-et-un, qui sont obligés de fournir par jour, chacun une mesure de 54 kilogrammes de noyaux.

Par suite, la main d'œuvre s'élève par tonne de minerai cru :

Grillage	0fr.15
Cassage et triage	2fr.50

La quantité de minerai traitée annuellement se monte à 15,502 tonnes réparties en 80 opérations.

Suivant M. David Forbes, en Norwége (1855) où l'on grille des minerais pauvres qui ont une teneur de 1/2 à 1 pour 100 de

cuivre seulement, on produit des noyaux qui ne contiennent généralement pas plus de 7, et jamais plus de 15 pour 100 de cuivre ; la première moyenne est considérée comme la plus profitable.

Fabrication du soufre. — Le four styrien place la récolte du soufre dans des conditions plus faciles et plus avantageuses. Par la disposition des charges en couches horizontales, avec alternance de lits de menus et la mise à feu à la partie inférieure, c'est d'abord là que le soufre est amené ; il coule sur la sole du four dans les creusets extérieurs dont il a été question. Le feu se propageant graduellement dans la masse, le soufre sort successivement par les divers étages des conduits inclinés, d'où il tombe sur la sole des chambres. Vers la fin de l'opération, on pratique encore quelques cavités dans la couverte supérieure pour recueillir le soufre.

Le soufre brut ainsi obtenu est nécessairement très-impur ; on le purifie dans des chaudières en fonte par une simple fusion, suivie d'une période de repos, dans laquelle les crasses et les impuretés tombent au fond ou se rassemblent à la surface. Ce qui surnage est écumé, et le soufre est ensuite coulé dans des moules en bois, formés de deux parties symétriques qu'on rapproche et qu'on maintient avec des pattes. On charge par chaudière 150 kil. à la fois de soufre, dont l'élaboration dure de 4 à 5 heures. Ce travail occupe trois ouvriers en trois postes et donne lieu par tonne de soufre à une consommation de :

Bois de corde.................... $0^{st.}718$

La perte est de :

1. Soufre brut des meules........ 2.5 p. 100
2. Soufre du four styrien......... 14.0 —

Rendement en soufre :

1. Avec les meules........ 0.0029 } du minerai.
2. Avec le four styrien.... 0.0189 } du minerai.

1. Bois consumé par tonne de soufre pur... $0^{st.}74$
2. — .... $0^{st.}82$

Main-d'œuvre :

1. Par tonne de soufre..................... $3^{fr.}30$
2. — — .... $3^{fr.}60$

On voit que la perte est beaucoup moins forte pour le soufre des meules qui est obtenu par sublimation, que pour celui du four styrien qui coule en entraînant beaucoup de poussières.

Perte de cuivre. — Dans la méthode d'Agordo, on estime que pour toutes les opérations, la perte s'élève sur 100 parties de cuivre, à 7,214, soit à 1/14 sur l'ensemble.

Changements subis par le minerai dans sa conversion en noyaux. — Ces changements ont été soigneusement étudiés par M. Lürzer qui a décrit et défini les divers aspects sous lesquels se présente le minerai pendant les différentes phases du grillage, comprenant quatre périodes :

1re *Période.* — Si l'on brise, pendant cette période, un noyau, on voit qu'il se compose d'une masse centrale de minerai non modifié, enfermé pour ainsi dire, dans une sorte d'écorce ou de coquille formée d'une substance d'un brun rougeâtre, analogue à du sesquioxyde de fer ; entre les deux, est interposée une couche mince plus ou moins continue, dont l'éclat diffère et qui contient plus de cuivre que le minerai cru ; elle ressemble extérieurement aux *pyrites cuivreuses.* La figure 44 *a* et *b* représente la structure du noyau, au moment où il a été retiré du four, c'est-à-dire le 8e et le 10e jour, à partir du commencement de la mise à feu.

2e *Période.* — Elle se présente vers le milieu à peu près du grillage. L'apparence extérieure du minerai est la même que dans la première période ; mais le poids en a diminué. En cassant un noyau, on peut observer plusieurs couches concentriques; d abord au centre se trouve un rognon de minerai non modifié, entouré d'une couche identique, en apparence, à la *pyrite de cuivre*, puis d'une couche plus éclatante et d'une couleur rougeâtre, ayant l'aspect du minerai de *cuivre panaché* ($3Cu^2S + Fe^2S^3$); troisièmement, çà et là, d'une couche ayant un éclat métallique et variant de la couleur du minerai de *cuivre indigo* (Cu S) à celle du *cuivre vitreux* (Cu^2S); enfin, d'une croûte épaisse d'un rouge brun formant l'écorce extérieure. On remarquera que, dans ces revêtements concentriques de l'écorce extérieure, la proportion

de cuivre croît successivement, en arrivant au noyau non modifié de minerai. On a reconnu que le cuivre contenu dans l'écorce extérieure n'était pas distribué dans la masse, mais qu'il se concentrait au contraire, en approchant de l'intérieur. Quand on brise alors un noyau encore chaud, la cassure fraîche paraît entourée d'un anneau radié d'une couleur rouge vif, qui disparaît bientôt après. Dans l'opinion de M. Lürzer, ces rayons indiquent le passage des produits gazeux dégagés de l'intérieur.

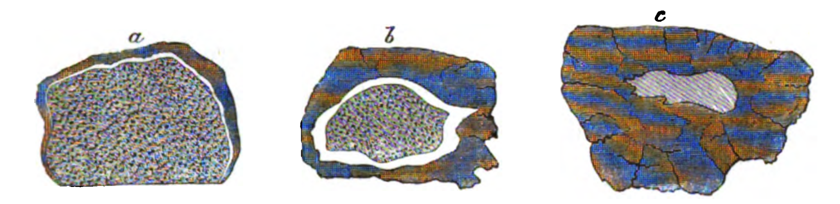


Fig. 44. Aspect des noyaux pendant le grillage.

3[e] *Période.* — En cassant un noyau dans ce moment, presque à la fin du grillage, on ne voit plus de matière intacte (non modifiée) ; mais on peut encore apercevoir dans la croûte extérieure d'un rouge brun, qui s'est agrandie, quelques particules jaunes, rougeâtres et bleuâtres ; la stratification concentrique continue d'être visible dans la croûte elle-même.

4[e] *Période.* — En brisant un noyau, provenant de cette période finale, on le trouve composé seulement d'une noix centrale ayant l'apparence de cuivre vitreux (Cu^2S), ou plutôt de matte riche de cuivre ; l'enveloppe extérieure est d'un rouge brun, n'offrant ordinairement aucun indice d'arrangement concentrique (fig. 44, *c*) ; souvent un, deux ou plusieurs noyaux peuvent se former dans un seul morceau de minerai, et plus il est gros, plus il y a de chances pour que ce phénomène se rencontre.

On a fait, au laboratoire de l'Hôtel de la Monnaie, à Vienne, l'analyse suivante d'un noyau et de la partie la plus riche ou la plus centrale de l'écorce, provenant du grillage d'un minerai *riche* de cuivre.

Noyau pur.	
Cuivre	41.64
Fer	28.76
Soufre	29.28
Gangue	0.08
Perte	0.24
	100.00

Partie la plus interne de l'enveloppe.	
Cuivre	3.31
Protoxyde de cuivre (Cu O)	1.58
Id. de fer	0.10
Sesquioxyde de fer	85.70
Soufre	0.92
Acide sulfurique	2.50
Gangue	2.85
Perte	3.04
	100.00

Cette richesse est tout à fait exceptionnelle ; elle est due à ce que les noyaux provenaient d'un minerai de cuivre beaucoup plus riche que ceux qui sont ordinairement soumis à ce procédé. Leur teneur moyenne a, du reste, été indiquée plus haut. Si on prolonge le grillage des noyaux au delà du terme voulu, on arrive à trouver du cuivre métallique.

Il faut observer que l'existence des divers composés du cuivre décrits par M. Lürzer, comme successivement formés dans une masse de minerai, repose sur les apparences extérieures, et non pas sur les résultats de l'analyse.

Théorie du procédé. — Karsten, Lürzer, Werther (1) et Platner ont essayé de donner la théorie de ce procédé remarquable, mais, dans notre opinion, leurs explications ne paraissent guère porter que sur la nomenclature de certaines réactions qui, tout en cherchant à éclairer la formation d'une matte cuivreuse, ne rendent pas rationnellement compte du transport des parties métalliques du minerai concentrées vers l'intérieur, ni dans l'espace réduit du centre. Ce phénomène a été regardé comme analogue à celui qui se manifeste dans la cémentation du fer ; on suppose que des particules de carbone solide se transportent lentement dans l'intérieur d'une barre compacte de fer forgé, pendant qu'elle est amenée à une forte chaleur rouge. Mais les réactions de la cémentation sont encore très-obscures, et ont un aussi grand besoin d'explication que le procédé de grillage en noyaux.

(1) *Berg. u. Hüttenm. Zeit.*, 1853, t. XII, p. 439.

Les résultats de cette méthode de grillage établissent clairement ce fait, qu'en grillant lentement et graduellement une pyrite cuivreuse, associée à de la pyrite de fer, un excès de celle-ci peut être convertie, en très-grande proportion, en sesquioxyde de fer, tandis qu'une forte partie du cuivre reste en combinaison avec le soufre. On sait que quand la pyrite de fer est grillée à l'air à une température progressive, il se forme du sulfate de protoxyde de fer, qui se convertit subséquemment en sulfate basique de sesquioxyde, aux dépens de l'oxygène d'une partie de l'acide sulfurique, et finalement, ce sulfate basique exposé à une plus haute température se décompose ; d'autre part, l'acide sulfurique se dégage à l'état anhydre et si la température est suffisamment élevée, il se résout en acide sulfureux et en oxygène. Plattner admet qu'en grillant de la pyrite de fer et du sous-sulfure de cuivre, des réactions analogues se présentent et que l'action par contact joue un rôle prédominant. (V. pp. 13 et 14.)

Voici comment Plattner expose la théorie de ce procédé. D'après la traduction presque littérale de sa description, il semblerait qu'il ne possédait pas des notions très-claires sur ce point.

« Le sous-sulfure de cuivre (après l'oxydation du fer) vient en « contact avec les vapeurs de soufre, qui s'échappent sans interrup- « tion et en petites quantités, de l'intérieur vers la surface où la « chaleur agit ; par conséquent, il est non-seulement à l'abri de « l'oxydation, mais il se trouve encore exposé à une plus haute tem- « pérature, produite par l'oxydation continue du sulfure de fer et « des vapeurs de soufre, avec formation d'acide sulfureux et de « protoxyde de fer, aussi bien que par l'oxydation de la plus « grande portion de l'acide sulfureux, avec formation d'acide sul- « furique. Le sulfure se dégage ainsi à l'état liquide et en raison de « son affinité pour le sulfure de fer, il se combine avec le sulfure de « fer et le sulfure de cuivre en contact immédiat avec lui, de sorte « qu'il s'effectue là, une augmentation dans la proportion du « cuivre. »

Lorsqu'il existe de l'argent dans les minerais soumis au pro-

cédé du grillage en noyau, il est reconnu qu'il se concentre à l'intérieur. C'est ce que M. David Forbes établit dans une lettre à ce sujet (15 janv. 1865) : — « Quand l'argent se trouve dans les minerais, « il paraît se transporter à l'extérieur, et j'ai vu, dans divers spé« cimens, la surface extérieure d'un morceau de minerai grillé re« couvert d'une couche mince d'argent métallique, comme s'il « eût été déposé par l'électricité. »

PROCÉDÉS D'EXTRACTION DU CUIVRE PAR LA VOIE HUMIDE.

Précipitation du cuivre par le fer.

L'eau qui s'écoule des mines de cuivre peut contenir du sulfate de cuivre en dissolution. C'est le cas, aux mines de l'Ile d'Anglesea (1) où l'on dirige les eaux dans des réservoirs profonds, où sont déposées des plaques de fonte (2). Le cuivre est précipité à l'état métallique par le fer et il se forme du sulfate de protoxyde de fer qui, par une exposition prolongée à l'air produit une boue d'un brun jaunâtre, consistant en sulfate basique de sesquioxyde de fer. Le cuivre se détache de temps en temps du fer et la solution est renouvelée. Le cuivre précipité, désigné sous le nom de cuivre de *cément* est fondu et raffiné. Celui d'Anglesea ou de Mona a longtemps joui d'une haute réputation à Birmingham, à cause de sa malléabilité et de sa ductilité.

PROCÉDÉ BANKART (3).

Ce procédé est fondé sur la conversion des minerais sulfurés en sulfates, par leur grillage au contact de l'air ; il a été exploité

(1) A Rio Tinto et à Huelva (Espagne) ; dans le Banat aux mines de Csiklova, ainsi que dans diverses autres localités du continent. (Les Traducteurs.)

(2) *Briefe über die Insel-Anglesea vorzüglich über das dasige Kupfer-Bergwerk u. die dazu gehorigen Schmelzwerke u. Fabriken. A. G. L. Lentin.* Leipzig, 1800, p. 63, et *Aikin's Tour through North Wales*, etc, 1797.

(3) A. D. 1845, août 7 nº 10,805. Frederick Bankart, *Improvements in treating certain metallic ores, and refining the products therefrom* (Perfectionnements sur la manière de traiter certains minerais métalliques et sur l'affinage de leurs produits). Cette description est due à M. F. Bankart jeune.

quelque temps dans le voisinage de Neath ; puis on l'a abandonné. On employait les minerais pyriteux de Cuba, qu'on broyait sous des meules : ils renfermaient en moyenne 16 pour 100 de cuivre. Le four de grillage était construit d'une façon particulière. La sole se composait de carreaux recouvrant de longs carnaux qui revenaient à travers une double voûte. On y chargeait 20 brouettes équivalant à 2 tonnes, de minerai broyé qui subissait un grillage de 24 heures, en ayant soin de le brasser de temps en temps ; l'air atmosphérique entrait librement à travers les orifices sur la face du foyer et par les portes latérales, dont on laissait la partie inférieure ouverte, sauf pendant le brassage, afin que l'air pût agir plus directement sur le minerai.

Le minerai était à l'abri des gaz de la combustion du foyer. Le minerai grillé était transporté dans des chariots en fer par des galeries voûtées, pratiquées sous la sole des fours, d'où on les enlevait avec une grue, pour déposer leur contenu sur les aires de lavage. Ces aires sont garnies de cuves de dissolution en bois, de $1^m,35$ de section, sur $0^m,90$ de profondeur, superposées en trois étages, l'un au-dessus de l'autre, de façon que la solution puisse s'écouler successivement des cuves les plus élevées dans les plus basses. A $0^m,08$ au-dessus du fond, chaque cuve est munie d'un double fond percé de trous couverts de toile, dont les bords sont fortement calfeutrés avec de l'étoupe. Une cannelle en bois sert à écouler tout le liquide qui passe entre les deux fonds. Chaque cuve est pourvue d'un tuyau de vapeur et d'un robinet. A chaque étage se trouve un chemin à rails. Une pompe et des réservoirs servent à distribuer l'eau à l'étage supérieur des cuves; quand la toile du premier fond a été bien mouillée, on y fait tomber le minerai ; on l'égalise et on le couvre d'autant d'eau qu'on peut en mettre raisonnablement. On injecte de la vapeur à travers l'eau avec un tuyau de caoutchouc vulcanisé, vissé sur un tuyau de vapeur, jusqu'à ce qu'il y ait complète ébullition. On fait alors couler la liqueur dans les cuves placées immédiatement au-dessous des premières, et préalablement chargées de minerai. La chaleur développée par

les sulfates anhydres est généralement suffisante pour faire bouillir la solution déjà chaude. On fait couler de la même façon la solution de ces cuves dans celles du troisième rang. On obtient à la fin une liqueur limpide, saturée de sulfate de cuivre, avec un peu de sulfate de fer. Le minerai restant dans les caisses est lavé avec de l'eau nouvelle, aussi longtemps qu'il s'y trouve une quantité sensible de sulfate de cuivre; en pratique, trois lessivages suffisent presque toujours pour atteindre ce but.

Sur le sol de l'usine, sont disposées à $0^m,15$, l'une au-dessous de l'autre, plusieurs rangées (douze environ) de cuves de *précipitation* semblables, supportées sur des massifs et remplies de fonte brisée et de morceaux de fer. La solution de sulfates s'écoule des cuves de *dissolution* les plus basses, dans les bassins supérieurs de *précipitation*, au moyen d'un caniveau placé sous la canelle des cuves. Une planche fixée à la sortie du caniveau, dirige la liqueur qui s'écoule vers le fond du bassin de précipitation. Lorsque le premier bassin est rempli, la solution, privée d'une quantité plus ou moins grande de cuivre, déborde par une rigole en plomb dans le suivant et ainsi de suite jusqu'aux derniers. Dès qu'elle a traversé ainsi la série des douze caisses environ, tout le cuivre est précipité. Il est nécessaire de frotter constamment la fonte avec un balai, et de râcler les plaques de fer pour détacher le cuivre déposé et exposer de nouvelles surfaces. Le dépôt de cuivre est si abondant et si dense, qu'on peut l'extraire sous forme de feuilles. Avant d'enlever le cuivre, tout le liquide est soutiré dans le bassin immédiatement au-dessous, et on jette de l'eau fraîche sur le fer et sur le cuivre déposé pour ôter toute trace de sulfate. Après la précipitation complète du cuivre, la solution, qui renferme encore du sulfate de fer, est concentrée dans des citernes doublées de plomb, établies sur des carnaux et recouvertes de tuiles. La liqueur est ensuite envoyée dans des bassins où le sulfate se cristallise.

Le minerai lessivé, retiré des cuves de lavage avec des pelles en cuivre, est transporté dans des waggonets en bois jusque dans les ateliers de calcination où il est étendu sur la voûte des

fours pour y sécher; une fois sec, on le mélange avec 1/5 ou 4 brouettes de minerai nouveau. On calcine le tout pendant 12 heures, les oxydes de fer et de cuivre du minerai lavé facilitant beaucoup la conversion du soufre du minerai nouveau en acide sulfurique. On lessive le produit comme au début, et on retire généralement de cette seconde calcination une plus grande quantité de cuivre que de la première. L'opération est répétée trois fois, et à la dernière, le nouveau minerai n'est plus que de la pyrite ferrugineuse. En résumé, on calcine le minerai trois fois. Chaque rangée de cuves est affectée aux périodes respectives de la calcination. La rangée la plus élevée sert au minerai nouveau; la seconde au produit de la seconde calcination, et ainsi de suite. Le même arrangement préside aux fours à calciner; c'est-à-dire que le minerai du premier rang est transporté en tête de la seconde paire de fours, et successivement ainsi jusqu'à la fin. Finalement le cuivre est fondu et affiné dans un fourneau de raffinage.

D'après M. Bankart lui-même, cette méthode soulève plusieurs objections : 1° la nécessité de broyer le minerai; 2° une grande masse de matières à enlever plusieurs fois pendant l'opération; 3° une perte de cuivre résultant des filtrations; 4° un excès de cuivre dans les résidus par rapport à celui des scories des fours ordinaires; 5° une valeur du sulfate de fer comme produit accessoire, bien moindre que le coût du fer et de la cristallisation; 6° des scories d'affinage qui ne peuvent être économisées comme dans le procédé de fonte ordinaire. La seconde objection pourrait, en grande partie, être écartée par une fusion préliminaire et par la concentration du cuivre dans une matte. La grande masse de minerai serait ainsi amoindrie d'un seul coup, et le broyage de la matte comparé à celui du minerai, causerait une très-petite dépense. L'avantage particulier de cette méthode consiste principalement dans la production d'un cuivre remarquable par sa pureté et sa malléabilité, et on eut tout d'abord l'espoir qu'elle ferait une concurrence victorieuse au procédé habituel de fonte. Des expériences furent faites dans ce sens, sous la direction de M. Richard Philipps, avec

des fours de grillage pouvant traiter une tonne de minerai à la fois; seulement, l'on crut qu'elles avaient eu lieu dans des conditions très-défavorables par rapport à ce qu'elles auraient pu être, en opérant sur une plus grande échelle et avec des appareils plus convenables. Le minerai contenait 12,62 pour 100 de cuivre et était passé à travers un crible percé de 12 trous par centimètre carré. M. Philipps calcula que « la dépense probable, comme combustible et comme main-d'œuvre, par tonne de cuivre précipité par le procédé de M. Bankart serait respectivement de fr. 13,95 à fr. 18,75, suivant la richesse du minerai (1). » Lorsque les procédés de métallurgie n'ont pas été bien expérimentés, il est sage de ne pas trop s'appuyer sur des chiffres de prix de revient; les prévisions de M. Philipps, dont les calculs étaient sans doute très-consciencieux, ne se confirmèrent pas, et M. Bankart a, depuis plusieurs années, renoncé à ce procédé auquel il avait ajouté pleine confiance, pour continuer la méthode ordinaire de fusion. La logique des faits est inexorable, et quand il s'agit d'inventions, il ne faut pas chercher d'autres guides; àinsi, M. Phillips reconnaît dans son rapport que la quantité de cuivre perdu dans les résidus n'est pas moindre de 0,62 pour 100, c'est-à-dire bien supérieure à celle qui se perd dans la scorie des fours ordinaires.

Les principes exposés rendent parfaitement intelligible la théorie du procédé Bankart. Il y a toutefois un point qui demande à être expliqué : à savoir l'emploi de la pyrite de fer seule dans le dernier grillage. Quand ce sulfure est grillé dans des conditions convenables, il se produit d'abord du sulfate de protoxyde de fer, qui se décompose entièrement, car l'acide sulfurique se dégage et le sesquioxyde de fer reste comme résidu fixe. Le sulfate de protoxyde de fer est décomposé à une température plus basse que le sulfate de protoxyde de cuivre. D'où il suit que dans le dernier grillage, la pyrite de fer est utilisée pour fournir de l'acide

(1) *Printed Copy of Report of Richard Phillips*, etc.; on M. Frederick Bankart's, *Patent Process for reducing Copper Ores*. Craig's Court, 26 nov. 1847. Ce calcul ne comprend pas le fer nécessaire à la précipitation.



sulfurique à tout oxyde de cuivre qui pourrait se trouver dans le minerai calciné, et qui sans cela ne serait pas extrait.

PROCÉDÉ DE M. ESCALLE (1).

Cette méthode pratiquée, il y a quelques années dans le voisinage de Marseille, à l'usine de Caronte, n'a pas donné de résultats bien satisfaisants, du moins au point de vue pécuniaire. Le minerai (sulfures et pyrites de cuivre) broyé en poudre très-fine, était grillé dans un four à reverbère à double sole.

Le grillage avait lieu sur la sole la plus élevée; on travaillait 1000 kil. en douze heures, avec une perte en poids d'environ 17 pour 100. Le grillage terminé, le minerai humecté avec de l'acide chlorhydrique à 16° (densité 1.124) était ramené sur la première sole; chaque charge pesait 250 kil. qu'on brassait activement de manière à former une pâte, et la réaction avait lieu sous l'influence de la chaleur du foyer. La chloruration durait trois heures, au bout desquelles on défournait et l'on portait la matière dans des bassins où l'on faisait arriver de l'eau. Après dissolution des chlorures dans l'eau, on décantait la solution dans des bâches en bois, où l'on introduisait en même temps une dissolution de polysulfure de calcium.

On obtenait ce polysulfure en faisant fermenter pendant quelques jours des marcs de savonneries ou des résidus de lessivage des fabriques de soude, matières sans emploi et qui sont si abondantes dans la préparation « de la soude et du savon. » Ces résidus sont formés de sulfure de calcium, de chaux et de carbonate de chaux, dont la « fermentation » produit un polysulfure de calcium soluble. On lessivait et c'est avec cette dissolution qu'on précipitait le cuivre de la solution chlorurée.

Le cuivre était *d'abord* précipité à l'état de sulfure noir, les autres métaux ne se précipitant que plus tard. Dès que le liquide ne bleuissait plus par l'addition de l'ammoniaque, on cessait d'ajouter

(1) V. *Bulletin de la Société de l'industrie minérale*, t. III, 4e livraison, 1858. *Notice sur les usines à cuivre et les usines à antimoine des Bouches-du-Rhône*, p. 559.

du polysulfure de calcium ; on décantait alors et on recueillait du sulfure de cuivre précipité. Ce précipité cuivreux était recueilli, égoutté, séché, comprimé et ensuite moulé *en pains;* l'on obtenait ainsi un sulfure de cuivre (CuS), avec excès de soufre, presque chimiquement pur. C'est ce minerai artificiel qui était réduit dans un four à manche ordinaire, avec addition de charbon, par couches successives. Le produit consistait en une masse noirâtre scoriacée, une sorte d'éponge de cuivre, mêlée *de globules métalliques ;* l'acide sulfureux engendré dans cette opération, était renvoyé aux chambres de plomb de l'usine à soude. L'éponge de cuivre était refondue, sans aucune addition, dans un four à reverbère et donnait en peu de temps du cuivre métallique très-pur.

PROCÉDÉ HAHNER.

La description de ce brevet (1) n'est pas, à tous égards, des plus intelligibles. Si nous avons bien compris, ce procédé consiste essentiellement à exposer de l'oxyde de cuivre mélangé à du chlorure de sodium et à de la silice, à la chaleur rouge d'un four à reverbère; il se produit alors, dit-on, du chlorure ou de l'oxychlorure de cuivre et du silicate de soude. Les minerais dans lesquels le cuivre existe à l'état d'oxyde n'ont besoin que d'être pulvérisés, mais les sulfures doivent être d'abord grillés à basse température. Si le minerai ne contient pas de silice, il faut en ajouter environ 10 pour 100. Le chlorure de sodium, ou un autre chlorure est intimement mêlé avec un poids égal de minerai grillé, puis humectés ensemble. « Ce mélange de minerai grillé et de chlorure, aussi intime que possible, est introduit dans un four chauffé au rouge vif et brassé d'une manière continue jusqu'à ce que l'odeur d'acide chlorhydrique cesse d'être perceptible et que le minerai commence à adhérer aux outils. » On le retire alors du four qu'on charge de nouveau. Le produit grillé est ensuite lessivé, encore chaud, si c'est possible, avec de l'eau acidulée par de l'acide chlorhydrique, ou sulfurique, ou par un autre acide. On obtient ainsi

(1) A. D. 1856, n° 571.

une dissolution de cuivre qui peut se précipiter par une des méthodes ordinaires (1).

M. Henderson a pris également un brevet pour l'extraction du cuivre, en chauffant les minerais et autres produits cuivreux mélangés avec du chlorure de sodium, ou d'autres chlorures, de façon à volatiliser le cuivre combiné avec le chlore, et à le condenser dans un appareil approprié (2). Reste à savoir si M. Henderson réussira à recueillir le composé gazeux de cuivre ; son appareil de condensation serait certes une acquisition précieuse dans l'affinage que l'inventeur entendait réaliser, en projetant un jet *de chlore* sur le bain métallique (3).

Prix de revient du quintal métrique de cuivre affiné

A ATVIDABERG

Matières pour faire du cuivre affiné.	quint. kil.			
Minerai	15.27	Prix pour l'extraction et le transport du minerai	à 2fr.22 par q. mét.	33f.87
		Grillage		0.71
Résidu, scories	6.23	Id. refonte	à 0. 335 Id.	2.08
Matte	5.23	Id. broyage et transport.	à 0. 89 Id.	4.67
Cuivre noir	1.17	Fonte, affinage et grillage de la matte		2.79
Coke	3.48		à 6. 14 Id.	21.37
Charbon de bois, total, pour la fonte et le raffinage	6.87		à 2. 68 Id.	18.48
	m. c.			
Bois pour griller les minerais	0.176		à 5fr.20 par m³.	0.91
Bois pour griller la matte	0.206		à 5. 20 Id.	1.07
			Total	85.95

(1) Il est sans doute question ici du procédé Bechi et Haupt, décrit par M. E. Petitgand dans la *Revue universelle*, tome II, p. 249, et que le brevet cité décrit en effet fort imparfaitement. On reviendra dans l'*Appendice* sur le procédé Bechi. *(Les Traducteurs.)*

(2) A. D. 1859, n° 2900, et A. D. 1860, n° 2525.

(3) A. D. 1849, n° 12534.

En résumé, le coût total du quintal métrique de cuivre à Atvidaberg est, en comptant les frais d'exploitation, caisse de secours, impôts, etc., de 140 francs, soit 1,400 francs par tonne de mille kilogrammes.

DÉTAILS ÉCONOMIQUES SUR LA FONTE DU CUIVRE

MÉTHODE GALLOISE.

Frais de transport. — Ces frais, pour toutes sortes de minerais des Cornouailles, s'élevaient en septembre 1859, à 4fr·35 par tonne. Avec le transport des mines au port, ils atteignaient autrefois 12fr·50 la tonne rendue aux usines; tandis qu'aujourd'hui ils ne se montent en moyenne qu'à 8 francs.

Le frêt des minerais de cuivre de Cuba à Swansea oscille de 62fr·50 à 68fr·75 par tonne. Le frêt de Callao, Amérique du Sud, est descendu à 45 francs; en septembre 1859, il était de 81fr·25 et par retour de 46fr·25. Les frêts de Cuba, ne suivent pas le prix du cuivre, comme ceux de l'Amérique du Sud. Ces chiffres nous ont été communiqués par M. Nicholson, engagé dans de vastes affaires entre Swansea et l'Amérique du Sud.

Poids de vente des minerais de cuivre. — Le minerai est vendu en Angleterre par tonne de 21 quintaux, pris sec; (le quintal est égal à 112 livres et la tonne pèse 2352 livres); mais s'il est importé, il est d'habitude d'accorder à l'acheteur 21 1/2 livres par 21 quintaux.

Prix de revient de la fonte de cuivre. — Il est à croire que les traités et les mémoires métallurgiques contiennent fréquemment des appréciations très-erronées qui peuvent induire en erreur les personnes inexpérimentées sur les dépenses de fabrication. Il n'y a pas longtemps qu'on déclara sérieusement, à une réunion de la Société des Arts, que le bénéfice moyen de la fonte du cuivre

représentait 40 pour 100 du capital; et en 1861 *le Times* annonçait, sous le patronage de noms respectables, la formation d'une grande compagnie, au capital de 25,000,000 de francs, en alléchant les souscripteurs par la perspective d'un bénéfice de 30 pour 100. Ce chiffre a pu être avancé de bonne foi, mais les promoteurs de cette entreprise s'étaient bien certainementttrompés dans leurs calculs.

Il est impossible d'évaluer d'une manière précise et générale le prix de revient de la fabrication, parce qu'il varie nécessairement avec le prix toujours mobile du combustible, de la main-d'œuvre, du fer, des produits réfractaires et des autres matières; cette variation dépend de la position des usines et d'autres particularités. Ainsi, dans tel établissement, le combustible coûte presque le double de ce qu'il coûtait, il y a quelques années, et les salaires se sont accrus de 10 pour 100. D'un autre côté, les frais de fusion d'une espèce particulière de minerai, se modifient d'après le stock du fondeur; à certains moments, on pourra éviter de griller en disposant d'une autre espèce de minerai, et obtenir par ce mélange des scories bien plus pures. Enfin, il faut tenir compte des frais de démolition des fourneaux et des fonds de fourneau, de la conversion des produits en cuivre marchand, et de beaucoup d'autres éventualités qu'on ne peut estimer d'une manière absolue dans les grands établissements. Il n'y a que l'examen des livres d'un fondeur qui puisse guider, et encore faut-il que la quantité de chaque espèce de minerai et sa teneur moyenne en cuivre y soient relatés.

Mais, au point de vue industriel, on verra combien peu de confiance on doit encore ajouter à ces calculs. De grandes masses de minerais de cuivre sont achetées aux mines et transportées aux frais du fondeur à un port d'embarquement; ici, le transport d'une mine peut valoir 4 francs, et là, pour une autre, 12 francs la tonne. Puis vient le frêt : dans une usine le minerai peut être débarqué presque à pied d'œuvre, dans cette autre, il faudra le transborder par bateau ou sur des wagons et payer encore un

supplément de quelques francs. Ajoutez qu'un fondeur peut être voisin, et que tel autre sera très-éloigné du marché, ce qui augmente les dépenses. On peut donc avancer qu'il en coûte parfois autant pour transporter le cuivre sur le marché, payer les intermédiaires et l'escompte aux acheteurs, que pour le fabriquer avec les minerais les plus riches.

M. Le Play a longuement détaillé les frais de fabrication du cuivre par la méthode galloise ; mais comme il ne paraît pas avoir eu à sa disposition la comptabilité des établissements où il avait été admis, ses chiffres ne peuvent faire autorité. Il est à peu près impossible, quelles que soient les connaissances que l'on ait de la théorie et de la pratique de la fabrication du cuivre, et si grands que soient l'habileté et le jugement dont on soit doué, de déterminer avec certitude de tels éléments en se basant, soit sur un simple examen, soit sur les données fournies par des conversations d'ouvriers. A la suite de ses études, à Swansea, M. Le Play pensa que la fonte de cuivre pourrait s'installer avantageusement sur la Méditerranée, à Caronte, près de Marseille, et il préconisa la création d'une usine sur ce point. Il n'hésita même pas à avancer qu'il n'y avait pas de localité sur le continent où l'on pouvait essayer avec plus de chance de succès le traitement métallurgique des minerais de cuivre. Confiants dans ces assertions, quatre établissements s'élevèrent près de Marseille : les usines de Caronte, du Rouet, de Septèmes et de Bouc. La dernière avait cessé de fonctionner en 1854 et il n'en existait plus aucune en 1858.

On pratiquait dans ces usines une méthode intermédiaire entre celles du continent et du pays de Galles ; on employait simultanément les fours à manche et les fours à reverbère. On a donné, à la page 369, un aperçu de la méthode mixte qu'on avait tenté d'y appliquer.

Formule de Sir William Logan sur le prix de la fonte de cuivre. — A l'époque ou Sir William Logan s'occupait de la fabrication du cuivre, il avait noté avec soin le prix exact de chaque opération et en avait déduit pour calculer le prix de revient de

l'opération entière, avec des minerais de teneur différente, la formule suivante, savoir : 12fr·50 par tonne de minerai, en ajoutant 2fr·50 par unité, pour 100 de rendement déterminé par la méthode d'essai des Cornouailles. Cette formule comprend tous les frais, depuis l'achat du minerai, sans le transport, jusqu'au raffinage du cuivre inclusivement; elle était applicable à tous les minerais sans exception. Mais il est évident que cette formule change avec le prix de la *main-d'œuvre* et du *combustible*, et ces deux éléments importants de dépense, ont augmenté notablement depuis le temps où celui-ci dirigeait, avec M. Starling Benson, leur usine à cuivre. Un fondeur nous assurait récemment que la formule en question, en comptant sur 2fr·15 au lieu de 2fr·50 par unité de teneur, donnerait de meilleurs résultats. En examinant la balance d'une des plus grandes compagnies de Swansea, nous avons constaté qu'ainsi modifiée, cette formule donnait à peu près la même somme que celle indiquée pour la dépense du traitement. En effet, supposons que la teneur moyenne des minerais traités soit de 8 pour 100, les frais de fonte d'une tonne de cuivre seront de :

$$\frac{100\,(12 \text{ fr. } 50 + (8 \times 2 \text{ fr. } 15)}{8} = 370 \text{ fr.}$$

A la fin de 1859, les mineurs recévaient 2,250 francs par tonne de cuivre contenu dans le minerai, alors que le prix de vente était de 2,800 francs ; les fondeurs réalisaient donc un bénéfice de 187fr·50. Mais ce chiffre ne représentait pas le *bénéfice net* du fondeur, car il y a certaines dépenses, afférantes à la vente du métal, comme l'escompte, etc., qu'il faut en déduire.

Les frais de réduction dans de grandes usines, seraient, d'après un fondeur, de 29fr·15, en moyenne, par tonne de minerai, dont le coût, par rapport au cuivre, n'excéderait jamais 250 franos, et souvent serait moindre.

Frais d'établissement d'une usine à cuivre et capital nécessaire. — Ces frais sont évidemment subordonnés aux localités ; on peut être obligé de construire des quais dispendieux, et dans tous

les cas, il faut une étendue de terrain considérable pour y déposer les scories, les cendres et les autres résidus. Les usines les plus ordinaires, si on veut réaliser quelques bénéfices, doivent produire avec un bon mélange de minerais, rendant en moyenne 10 pour 100, au moins 1,100 tonnes de cuivre raffiné. De pareilles usines doivent renfermer dix-huit fourneaux, soit six fours de grillage et douze autres, avec tous les accessoires; dans ces conditions, les frais d'établissement peuvent s'évaluer à 250,000 francs. Les fours de grillage valent chacun 6,000 francs, sans l'outillage, etc. Il faut en outre, pour fonds de roulement, un capital de 895,000 francs; ce qui forme un total de 1,125,000 francs. Si ces usines étaient construites en vue d'un développement futur, on pourrait les doubler, avec 50 pour 100 du capital primitif.

Le combustible est la plus grande source de dépenses; aussi, est-il essentiel de choisir une localité où le charbon soit de bonne qualité et à bon marché. La consommation de combustible dépend nécessairement de sa qualité, de la nature du minerai et de la conduite du travail; cependant, dans des usines de la consistance que nous venons d'indiquer, on peut évaluer la consommation annuelle de combustible à 20,000 tonnes environ, soit à 18 tonnes de charbon par tonne de métal provenant de minerais rendant 10 pour 100 de cuivre.

Les frais de traitement suivent aussi le taux des salaires, le prix du fer, celui des briques et des autres matières qui se consomment en grandes quantités. On peut toutefois admettre que dans des usines placées dans les conditions indiquées, et produisant 1,100 tonnes de cuivre raffiné, ces frais s'élèvent à 240,000 fr., soit à environ 218 francs par tonne de cuivre. C'est uniquement le prix du traitement, non compris l'intérêt du capital, le transport des minerais aux usines et du cuivre sur le marché, les dépenses acessoires d'achat du minerai et de vente du métal et d'autres frais accidentels, dépendant des circonstances locales, de la proximité du marché, etc.

Le bénéfice de la fonte du cuivre, est en relations avec la dis-

position d'un fort capital et le tact commercial qu'il faut déployer dans l'achat des minerais et la vente des produits. Des hausses successives peuvent tripler les bénéfices ordinaires du fondeur, tandis qu'une série de baisses peut, non-seulement absorber les bénéfices, mais encore occasionner des pertes énormes. Les cours du cuivre sont sujets à des oscillations si considérables et quelquefois si inattendues, que les opérations commerciales sont des plus incertaines. On confond souvent la conduite de la fonderie avec celle des opérations commerciales qui s'y rattachent, mais ce sont deux choses essentiellement distinctes. La fabrication du fer ou du cuivre, et l'achat de ces métaux, ne se ressemblent point; c'est ce qu'il ne faudrait jamais oublier. Un propriétaire de vastes gisements de charbon et de minerais de fer, en voyant la prospérité des fondeurs voisins qui payent ces matières un prix élevé, est assez porté à croire qu'il pourrrait lutter avec ses voisins en fondant lui-même *ses* minerais avec *son* charbon. L'expérience lui prouvera bien vite l'erreur de ses calculs; réussirait-il pour la partie métallurgique, qu'il pourrait se tromper avec la partie commerciale.

Intérêt du capital. — Quand l'industrie du cuivre prospère, le capital ne rapporte que 2 1/2 pour 100 par an; mais la moyenne n'est en général que de 2 1/4. On n'est pas certain, en dehors de l'intérêt ordinaire à 5 pour 100, sur une période de dix ans, de retirer 13 pour 100 du capital. Comme exemple de cette fluctuation de l'industrie du cuivre, nous pouvons certifier que vers 1839, à Swansea, une des plus grandes compagnies, des mieux conduites, n'a pas réalisé pendant deux ans plus de 5 pour 100, et qu'une autre en 1860, a subi des pertes importantes.

Bénéfices des fondeurs au siècle dernier. — On peut garantir l'exactitude de ces renseignements dont nous sommes redevable à M. W. Edmond, qui nous a communiqué la copie des balances des usines de Languvelacken 1743 et 1745. Le capital social de 150,000 francs était divisé en quarante parts, réparties entre sept propriétaires. Du mois de décembre 1742 au mois de dé-

cembre 1743, le bénéfice s'était élevé à 109,550 fr., et de décembre 1744 à décembre 1745, à 29,610 seulement.

Grâce à M. Francis de Swansea, nous avons consulté le journal particulier d'un M. Morris, directeur des fonderies Forest, qui paraît avoir été écrit à la fin du siècle dernier. En janvier 1775, on remarque l'article suivant : « aperçu des bénéfices de la fonderie, 200,000 fr.; des laminoirs, 25,000 francs. »

On calculait que pour fondre, dans une année, 4732 tonnes de minerais, supposés devoir rendre 473 tonnes 2 quintaux de cuivre raffiné, il fallait onze fours de grillage, vingt et un fourneaux de fusion et deux fours d'affinage; on recommandait en outre un four de grillage supplémentaire, au cas où l'un des deux autres aurait besoin de réparations. Voici quelle était la consommation de charbon par semaine :

			Tonnes.
21	fourneaux	de fusion........	270
2	Id.	d'affinage........	22
11	Id.	de grillage........	88
			380

Cette évaluation d'un nommé Martin Bevan se rapporte à la vieille méthode où la matte *était pulvérisée.*

ANALYSES DES CUIVRES DU COMMERCE.

Nous reproduisons dans le tableau suivant une série d'analyses de divers cuivres que l'on trouve dans le commerce; elles sont dues à plusieurs chimistes.

TABLE DE LA COMPOSITION DES CUIVRES DU COMMERCE DE DIVERSES PROVENANCES

	1.	2.	3.	4.	5.	6.	7.	8.	9.	10.	11.
Cuivre	99.55	99.16	99.460	98.65	99.62	98.25	98.97	96.54	99.12	98.73	»
Oxydule de cuivre	»	»	»	»	»	»	»	1.41	»	»	»
Soufre	0.11	»	0.017	»	»	»	traces.	»	»	»	»
Fer	0.15	0.05	0.011	0.05	0.02	0.13	0.23	0.78	0.17	0.07	0.03
Plomb	0.19	0.48	traces	0.75	traces.	1.09	0.07	»	»	0.74	»
Etain	»	»	id.	»	0.27	»	»	»	»	»	traces.
Argent	»	0.23	0.065	0.22	traces.	0.13	0.13	»	»	0.06	»
Or	»	»	0.0015	»	»	»	»	»	»	»	traces.
Nickel	»	»	} 0.110	»	»	0.24	0.27	»	»	traces.	0.13
Cobalt	»	»		»	»	»	»	»	»	0.14	»
Manganèse	»	0.05	»	»	traces.	»	»	»	»	»	»
Potassium	»	»	»	»	»	»	0.07	»	0.38	0.17	»
Calcium	»	»	»	0.09	»	0.11	0.01	»	0.33	0.09	»
Magnesium	»	»	»	0.03	»	»	traces.	»	»	»	»
Aluminium	»	»	»	0.02	0.09	0.05	»	»	»	»	»
Vanadium	»	»	»	»	»	»	»	0.21	»	»	»
Silicium	»	»	»	0.05	»	»	»	»	»	»	»
Scorie	»	0.03	»	»	»	»	0.22	»	»	»	»
	100.00	100.00	99.6645	99.86	100.00	100.00	100.00	98.94	100.00	100.00	»

1. Cuivre affiné de *Gustavsberg* et de *Carlsberg*, Suède, par Genth. 2. D'*Avesta*, Suède, par Genth. 3. Cuivre affiné d'*Atvidaberg*, Suède; analysé à l'École des mines de Fahlun. 4. Cuivre Rosette, *Suédois*, provenance inconnue, par Von Kobell. 5 Cuivre *norwégien*, par Genth. 6. Cuivre Rosette de *Mansfeld*, par Von Kobell. 7. Cuivre affiné de *Riechelsdorf*, par Genth. 8. De *Perm*, Oural, par Choubine. 9. Variété de cuivre importée de *Suisse* en France. remarquable par sa douceur et sa malléabilité, par Berthier. 10. *Cuivre japonais*, par Genth. 11. Spécimen de *cuivre japonais*, acheté par le consul Britannique en Chine, Harry Parkes, par A. Dick.

Il est à remarquer qu'il n'est fait mention, dans les analyses précédentes, ni d'antimoine ni d'arsenic; et cependant il n'y a guère de métaux qui se rencontrent plus fréquemment dans le cuivre du commerce. Citons un fait intéressant sur la présence de l'arsenic dans du cuivre d'une époque très-reculée. Il y a quelques années, un morceau de cuivre martelé, qu'on supposait avoir servi de lame à un couteau, fut découvert en creusant le sol à quatre mètres de profondeur, près de la statue de Rhamsès II, qui régna en Égypte, croit-on, vers l'an 1400 avant J.-C. A la demande de M. L. Horner, une portion de ce cuivre fut analysé dans notre laboratoire; en voici la composition :

Cuivre	97.12
Arsenic	2.29
Fer	0.43
Étain, avec traces d'or	0.24
	100.08

L'arsenic donne de la dureté au cuivre; mais cette lame, malgré la présence de 2 1/4 pour 100 d'arsenic, était trop ductile pour avoir pu servir à un instrument tranchant; ce métal s'y trouvait peut-être accidentellement. Henry découvrit avec nous de l'antimoine, dans un échantillon de cuivre reçu de M. Paul Moore, à Birmingham, qui en élabore des quantités considérables; ce spécimen provenait exclusivement, nous assurait-on, des minerais de Burra-Burra. Dans un échantillon de cuivre récemment examiné au laboratoire métallurgique, on a trouvé environ $0^{gr}.001$ d'antimoine par tonne; les bords des plaques laminées offraient une rugosité particulière. Le bismuth n'apparaît pas non plus dans ces analyses, et cependant il s'y trouve parfois en quantité très-sensible. Le fer s'y rencontre généralement, bien que la proportion en soit très-petite; il faut cependant se rappeler que le cuivre peut en retenir de grandes quantités. Une ancienne monnaie de l'Inde, ressemblant à du cuivre, fut soumise à l'analyse par notre ami,

M. Éd. Thomas, très-versé pour ses connaissances dans la numismatique de l'Inde (1). M. Tookey trouva qu'elle était composée de :

Cuivre	94.59
Fer	5.06
	99.65

Les remarques de l'auteur sur la présence de l'antimoine, — que nous reproduisons plus loin, — et de l'arsenic dans le cuivre du commerce, sont confirmées par le tableau des résultats analytiques auxquels sont arrivés MM. Abel et Field (2) en recherchant dans les cuivres de toutes provenances et à tous les états, ces deux métaux, outre le bismuth, le plomb, l'argent, l'étain et le fer. La méthode qu'ils ont adoptée après de nombreuses modifications et qu'ils ont suivie avec succès pour découvrir et doser l'antimoine, l'arsenic, le bismuth et le plomb, mérite d'être décrite.

On fait dissoudre environ 10 grammes de métal dans l'acide azotique; on ajoute une petite quantité d'une dissolution d'azotate de plomb, correspondant à environ 0gr,6 de sel, et plus tard un excès d'ammoniaque et de carbonate d'ammoniaque. Le précipité ainsi formé peut renfermer de l'oxyde et du carbonate de plomb, de l'arséniate et de l'antimoniate de plomb et de l'oxyde de bismuth; la totalité du cuivre étant dissoute, on filtre, et le précipité, parfaitement lavé, est mis à digérer dans une solution concentrée d'acide oxalique, qui dissout l'antimoine et l'arsenic.

On ajoute à la liqueur filtrée du sulfhydrate d'ammoniaque; ou mieux encore, on la rend alcaline par de l'ammoniaque, et on y fait passer de l'acide sulfhydrique jusqu'à saturation. Des traces de sulfure de cuivre donnent au liquide une teinte brune; ce sulfure se dépose après quelque temps, car il est à peu près impossible de séparer par lavage, les dernières traces de cuivre du précipité d'azotate de plomb. On le recueille sur un filtre, et on ajoute un léger excès d'acide chlorhydrique à la liqueur filtrée, que l'on étend pour lui donner un volume de 250 centimètres cubes. Si la quantité d'antimoine ou d'arsenic est notable, le précipité sera immédiat; si la quantité est faible (0gr,0006 à 0gr,001) on placera le flacon sur un bain de sable pendant quelques heures, en l'y maintenant à la température de 60 à 90° C; et les métaux ne tarderont pas à se pré-

(1) Cette pièce, d'après la description qu'en a faite M. Thomas, paraît appartenir à l'époque des souverains indigènes des provinces du Gange (Trans-Himalaya), antérieure à l'introduction de l'art grec. (*Journ. de la Soc. asiatiq. du Bengale*, t. VII, pl. XXII, fig. 12; et *Prinsep, Essais*, pl. XLIV, fig. 12, Londres 1858.)

(2) *Quarterly journal of the chemical society.*

cipiter l'état de sulfure. Si le précipité est de couleur orange ou rouge orangé, la présence de l'antimoine et certaine; mais s'il est jaune citron pur, on peut conclure qu'il n'y en a pas.

Les sulfures précipités sont oxydés par de l'eau régale concentrée ; la liqueur claire est mélangée avec du chlorhydrate d'ammoniaque et saturée d'ammoniaque. L'arsenic se sépare à l'état d'arséniate ammoniaco-magnésien (2 M g O, AzH^4 O, A lO^5, H O). On acidifie légèrement la liqueur filtrée avec un peu d'acide chlorhydrique étendu, et on précipite, par l'acide sulfhydrique, l'antimoine que l'on dose finalement à l'état d'antimoniate de teroxyde d'antimoine (Sb O^4). Quand on a reconnu préalablement la présence de l'antimoine et de l'arsenic, il est inutile, pour les doser, de les précipiter tous deux à l'état de sulfures dans leur dissolution par l'acide oxalique, puisque l'arsenic peut être séparé par l'addition du sulfate de magnésie et un excès d'ammoniaque, et que l'antimoine reste dans la liqueur filtrée.

Pour doser le bismuth et le plomb contenus dans le cuivre, indépendamment du cuivre, de l'étain, de l'antimoine, on suit une méthode fondée sur le même principe.

On mélange la dissolution des 10 grammes de cuivre dans l'acide azotique, avec une petite quantité de phosphate de soude; on ajoute un excès d'ammoniaque. Le précipité est recueilli sur un filtre, et lavé à l'eau ammoniacale, puis dissous dans l'acide chlorhydrique. La liqueur rendue alcaline par l'ammoniaque est soumise à un courant d'acide sulfhydrique. On lave parfaitement les sulfures de plomb et de bismuth précipités, et on les redissout dans l'acide azotique étendu. La liqueur étant à peu près neutralisée par de l'ammoniaque, on y laisse digérer de l'oxyde de cuivre hydraté ou de l'azotate de cuivre basique, qui précipite l'oxyde de bismuth, tandis que le plomb reste en dissolution. On lave le précipité, on le dissout dans l'acide azotique étondu, et on sépare le bismuth du cuivre par un excès d'ammoniaque. L'oxyde de bismuth ainsi obtenu est lavé et pesé. La liqueur contenant les azotates de plomb et de cuivre, est mélangée avec du carbonate de soude; on y ajoute un excès d'acide acétique et une faible quantité de bichromate de potasse, et on recueille le chromate de plomb.

Si le cuivre renferme du fer, ce métal se trouve à l'état d'oxyde avec le bismuth; on reconnait sa présence à la teinte brune de l'oxyde de bismuth ; on sépare alors ces deux métaux par les pocédés ordinaires.

Cette méthode permet de doser les quantités les plus minimes d'antimoine, d'arsenic, de bismuth et de plomb, et notamment des deux premiers.

ANALYSES

De plusieurs variétés de cuivre marchand et autres.

Variétés de cuivre.	Argent.	Arsenic.	Antimoine.	Bismuth.	Plomb.	Étain.	Fer.
Cuivre brut.							
Chili nº 1, barres	La présence de l'argent a été constatée dans tous ces échantillons, mais il n'a pas été déterminé.	traces	..	traces	..	..	0.62
— 2 —		traces	..	..	..	..	0.71
— 3 —		traces	..	traces	..	..	0.85
— 4 —		0.10	..	traces	..	..	0.91
— 5 —		traces	traces	traces	..	..	0.62
— 6 —		traces	..	traces	..	..	0.46
— 7 —		traces	..	traces	..	..	0.52
— 8 —		traces	..	traces	..	..	0.67
— 9 —		traces	..	traces	..	..	0.64
— 10 —		traces	traces	traces	..	..	0.52
— 11 —		traces	..	..	..	..	0.62
— 12 —		0.02	traces	..	..	..	0.50
— 13 —		0.04	traces	..	..	..	0.43
— 14 —		0.07	0.50	traces	..	..	0.51
— 15 —		..	..	..	..	..	0.84
— 16 —		0.40	traces	traces	..	..	1.64
— 17 —		0.45	..	..	..	..	1.52
— 18 —		traces	..	..	..	..	0.70
— 19 —		0.50	0.20	..	..	..	0.08
— 20 —		..	..	..	..	..	1.20
— 21 —		..	traces	traces	..	..	0.98
— 22 —		..	traces	traces	..	..	1.00
— 23 —		traces	..	traces	..	..	1.20
— 24 —		traces	..	traces	..	..	1.04
— 25 —		traces	..	traces	..	..	1.12
— 26 —		traces	..	traces	..	..	1.02
— 27 —		traces	..	traces	..	..	0.84
— 28 —		0.03	traces	traces	..	..	1.10
— 29 —		..	..	..	..	..	0.75
— à ampoules (*blister*)..		0.10	traces	traces	..	..	0.32
Mazatlan		traces	..	traces	..	..	1.32
Nouveau mexicain.		..	..	..	..	..	0.42
Espagnol nº 1.............		3.31	0.70	..	..	..	traces
— 2.............	»	2.49	..	traces	..	..	»
— 3....	»	2.15	..	0.04	traces	..	»
— 4.............	»	1.48	..	..	traces	..	»
— 5..	Présence de l'argent constatée, mais quantité indéterminée.	1.20	..	traces	..	..	»
— 6.............		0.90	..	..	..	..	»
— 7.............		0.30	..	..	..	..	0.21
— 8.............		0.25	..	traces	..	..	0.35
Suédois nº 1..............		0.25	0.20	..	..	..	0.31
— 2.............		..	traces	..	..	..	0.20
Manille (lingot)..........		1.24	0.65	0.05	..	..	traces
Buenos-Ayres (lingot)......		0.31	0.17	0.10	..	..	traces
Australie (Sydney).........		..	..	..	..	..	1.01
— —		..	..	..	..	..	0.76
Cuivre affiné.							
Chili (société italienne).....		..	..	..	..	..	0.01
— nº 2...........		0.04	..	..	..	..	0.03
— 3............		0.03	..	..	..	..	.
Espagnol		traces	..	..	..	..	0.06
— nº 2.............		0.63	..	..	..	..	..
Italien nº 1...............		..	..	traces	..	..	..
— 2.............		..	..	..	..	..	traces
Toscan (cuivre rosette)....		..	..	traces	..	..	traces

Analyses de cuivre marchand (suite du tableau).

Variétés de cuivre.	Argent.	Arsenic.	Antimoine.	Bismuth.	Plomb.	Étain.	Fer.
Russe (C. C. N. D.)	Présent mais indéterminé	0.11	..	faibles trac.	..	..	..
— n° 2		..	..	..	..	..	0.30
Hongrois		0.36	0.22	traces	..	..	traces
— Rosette		0.06	0.12	..	..	..	..
Australien (Burra Burra)	..	0.02	..	..	..	..	traces
— Kapunda	..	0.01	..	..	..	..	traces
Lac-Supérieur	0.07	0.01	..	..	..	..	traces
Norwége (Alten)	traces	..	..	..	..	..	traces
Nord-Américain	0.22	..	..	..	..	..	traces
— n° 2	0.06	..	..	..	..	..	traces
— 3	traces	..	..	..	..	..	traces
Anglais (*tile*)	traces	0.07	traces	0.02	..	..	traces
— (*best selected*) n° 1.	0.03	0.08	..	0.05	..	..	traces
— — 2.	0.02	0.04	..	0.04	..	..	traces
— — 3.	0.02	0.01	..	0.05	..	..	traces
— — 4.	0.03	0.04	..	0.04	..	..	traces
— — 5.	0.02	0.12	0.02	0.05	..	..	traces
— — 6.	0.04	0.15	0.06	0.05	..	..	traces
— — 7.	0.03	0.14	0.02	0.04	..	..	traces
— — 8.	traces	0.13	0.07	traces	..	..	traces
— — 9.	traces	traces	traces	traces	..	..	traces
— — 10.	0.03	0.14	0.06	0.05	..	..	traces
— — 11.	0.07	0.31	traces	0.17	..	..	traces
— — 12.	0.05	0.15	traces	0.12	..	..	traces
— — 13.	0.05	0.12	traces	0.13	..	..	traces
— — 14.	0.05	0.14	traces	0.12	..	..	traces
— — 15.	0.06	0.10	..	0.12	..	..	traces
— — 16.	0.02	0.04	0.02	traces	..	..	traces
— — 17.	0.03	0.06	..	0.04	..	..	traces
Cuivre en feuilles, etc.							
Laminé n° 1	0.07	traces	traces	0.13	0.07	..	traces
— 2	0.05	0.08	0.02	0.09	0.15	..	traces
— 3	0.07	0.12	traces	0.06	0.08	..	traces
— 4	0.02	0.14	..	0.04	0.05	..	traces
— 5	0.05	0.09	..	0.13	0.25	..	traces
— 6	0.06	0.10	0.01	0.18	0.18	..	traces
— 7	0.03	0.10	traces	0.10	0.40	..	traces
— 8	0.05	0.06	traces	traces	0.15	..	traces
— 9	0.03	0.12	traces	0.05	0.38	..	..
Boulons n° 1	traces	0.07	..	0.02	0.13	traces	traces
— 2	traces	0.01	..	0.02	0.22	traces	traces
Monnaies.							
Anglaise, Georges III	Présence de l'argent mais indéterminé	0.12	traces	traces	..	..	traces
— Georges IV		0.09	traces	traces	..	traces	traces
— Guillaume IV		0.04	..	traces	..	traces	traces
— nouvelle		traces	..	traces	..	indéterminé	traces
Espagnole, 1856		0.30	..	traces	..	traces	0.03
Chilienne, 1858		traces	..	traces	..	traces	0.04
Etats-Unis, 1849		traces	..	traces	..	traces	traces
Chinoise		traces	..	0.04	..	traces	0.12
Italienne (ancienne)		traces	..	..	..	traces	0.21
(*) Bactrienne (18 t. B. C.)		..	..	traces	..	..	traces
Hollandaise		..	..	traces	..	0.17	..
Cuivre laminé en rubans	..	..	..	0.03	..	..	..

(*) Cette monnaie provenait de la précieuse collection de M. Walter Hawkins.

Il résulte de ce tableau :

1°. Que l'arsenic et l'argent se rencontrent presque invariablement dans le cuivre ;

2°. Que le bismuth y est généralement présent; il paraît ne faire défaut que dans les cuivres extraits des carbonates, comme dans la plupart des cuivres d'Australie et de la Russie (1);

3°. Que l'antimoine ne s'y rencontre pas aussi généralement qu'on le supposait. Le bismuth a fréquemment donné lieu à des erreurs dans les analyses pratiques, publiées antérieurement; on l'a souvent pris pour de l'antimoine ;

4°. Que le plomb se trouve très-rarement dans le cuivre brut ou affiné, livré au commerce; mais qu'il constitue un élément presque invariable du cuivre laminé ou étiré ;

5°. Que le fer existant en proportions notables dans le cuivre brut *(bar-copper)*, est presque entièrement éliminé par le raffinage.

(*Les Traducteurs.*)

DOUBLAGE EN CUIVRE

On consomme de grandes quantités de cuivre dans la marine pour le doublage des navires, et l'on a remarqué, suivant la qualité des diverses variétés du métal, des différences extraordinaires dans le mode, le degré et la rapidité des corrosions causées par l'eau de mer. Le doublage peut être attaqué uniformément sur toute la coque, ou çà et là sur quelques feuilles seulement; l'attaque peut encore donner lieu à des trous irréguliers, qui atteignent parfois des dimensions considérables ; enfin le navire peut séjourner pendant nombre d'années à la mer sans présenter aucun indice de corrosion, tandis que dans l'espace de quelques mois il se perfore au point de ne pouvoir plus servir. Nous avons examiné un grand nombre de feuilles détachées des navires ayant plus ou moins navigué, et voici les résultats de nos observations.

Le cuivre exposé à la mer se revêt à la surface d'une couche

(1) Dans un second mémoire publié par M. F. Field, dans le *Quarterly journal of the Chem. Soc.*, ce chimiste établit qu'il a vérifié, par de nombreuses analyses de cuivre, que le bismuth se rencontre rarement, dans les minerais exempts de soufre, tandis qu'il accompagne presque invariablement les sulfures.

verte qui consiste surtout, croyons-nous, en oxychlorure de cuivre déterminé par l'action combinée des chlorures de l'eau et de l'air atmosphérique. Cette couche une fois formée, donne naissance à des actions électriques locales et complexes qui peuvent occasionner la formation de composés nouveaux, ou peu étudiés jusqu'ici. Nos expériences sur ces actions diverses nous ont conduit à des résultats assez compliqués et souvent embarrassants; une étude approfondie de la composition de ces produits serait très-instructive. Il est possible qu'on ait fait des recherches de cette nature, mais nous ne les connaissons pas.

Il a été prouvé, que dans certaines localités la corrosion marche plus activement que dans d'autres; ce qu'on a attribué à la diversité des mers et des eaux. Ainsi le professeur Daniel, de King's Collége, en étudiant les causes de la destruction rapide du doublage sur la côte d'Afrique, est arrivé à cette conclusion, qu'elle était due à la présence de l'hydrogène sulfuré (1). Son successeur, le docteur Miller, a attribué au même agent la corrosion du laiton (Voir l'article *Laiton*) qui a lieu si vite dans les Docks de Londres. Les fondeurs et ceux qui élaborent le cuivre sont si convaincus des effets destructifs de ces eaux, qu'ils résolurent de repousser la garantie habituelle de durée que les constructeurs exigeaient d'eux. M. Miller, qui les appuyait, déclara que ces eaux étant fortement imprégnées d'hydrogène sulfuré, devaient nécessairement attaquer le métal par la formation d'un sulfure métallique. Or, il faut dire que dans le même moment, la Compagnie des Docks prouvait que le laiton mis en œuvre était, par lui-même, plus ou moins rapidement attaqué. Tout en admettant que l'action des eaux de mer est plus active dans certaines localités que dans d'autres, il a été également bien constaté que la résistance des cuivres du commerce à cette action

(1) On affirme (p. 57) dans le Rapport de la commission d'enquête sur l'état des mines et du commerce du cuivre dans le royaume (imprimé en 1799, 7 mai) qu'un navire marchand de Liverpool, doublé en cuivre au mois d'avril 1785, avait fait 16 voyages de Liverpool à la côte d'Afrique, et de là aux Indes orientales, après des réparations insignifiantes, sans que le cuivre, en avril 1799, eut souffert.



est elle-même très-variable. Nous invoquerons à cet égard de nombreuses observations et les expériences comparatives qui ont été faites dans nos arsenaux (1).

Le 5 octobre 1845, le *Vanguard* fut doublé, en même temps, à tribord avec 400 feuilles de cuivre (marquées C) provenant exclusivement de minerais des Cornouailles fondus chez MM. Grenfell et C[ie], et à babord avec 400 feuilles de cuivre (marquées F) provenant d'un mélange de minerais anglais et étrangers. Au bout de quatre ans on enleva de chaque côté, dix-neuf feuilles qui avaient d'abord été pesées et marquées d'un signe particulier, pour être facilement retrouvées, et on les pesa. Le poids primitif de chaque feuille (C) variait de 3[kil.]400 à 4[kil.]300, et celui des feuilles (F) de 3[kil.] 800 à 4[kil.]500.

On constata :

	Perte moyenne par feuille.	Perte moyenne par feuille et par année.
C.............	264 gr.	.... 75 gr.
F.............	134	 24

En 1847, la « *Sapho* » fut complétement doublée avec du cuivre fabriqué à Chatham (marqué C); c'était sans doute du cuivre de diverses sources, refondu et laminé à Chatham, à l'exception de cinquante feuilles, fournies par les usines de MM. William Foster et Cie, à Swansea (marqué H). Dans le rapport, ce cuivre est désigné, *métal dur à doublage* dont l'emploi avait été conseillé par M. Moyle, fondeur habile, attaché aujourd'hui à l'arsenal de Chatham. On sépare ce cuivre dur du cuivre mou, à un certain moment de la fonte, et l'on peut croire qu'il provient des fonds cuivreux employés à la fabrication du *best selected*. En 1846, on en fit affiner trente tonnes à Swansea, sous l'inspection de M. Owen, en ajoutant dans le raffinage beaucoup moins de plomb que d'habitude; il fut laminé et soumis à diverses expériences. M. Prideaux y a trouvé les matières indiquées d'autre part :

(1) Quand on n'indique pas de sources particulières, pour ce qui va suivre, on doit en conclure qu'on a puisé dans les documents officiels.

Analyse du métal dur à doublage.

	Pour 100.	
Zinc..............	0.200	
Fer.................	0.076	
Nickel..............	0.040	
Étain...............	0.019	
Plomb..............	0.007	0.491
Argent..............	0.001	
Antimoine..........	0.024	
Arsenic.............	0.124	
Manganèse..........	traces	
Silicium.............	0.035	
Aluminium..........	0.010	
Calcium.............	0.055	0.154
Magnesium..........	0.007	
Potassium et sodium..	0.047	
		0.645

Cet expérimentateur fait remarquer que le silicium et les corps terreux peuvent provenir du verre dans lequel on avait fait bouillir le cuivre avec l'acide. Cette source d'erreur n'a pu être révélée à M. Prideaux, qu'après avoir terminé cette très-délicate analyse, car il n'eût pas passé son temps à déterminer, quantitativement, ces éléments complexes.

La *Sapho* resta douze mois seulement dans le port de Portsmouth; son doublage était tellement détérioré, qu'il avait disparu en certains endroits et qu'il fallut en enlever jusqu'à cinquante feuilles. La perte moyenne par feuille (marquée C) était de 475 grammes, tandis que la perte moyenne des feuilles (marquées H) était seulement de 78 grammes.

Le même métal dur employé sur un vaisseau marchand, appartenant à M. Broklbank, donna des résultats très-satisfaisants.

Le navire de la marine royale, le *Howe*, à Sheerness, dont le doublage se composait de deux espèces de cuivre, du vieux cuivre laminé à Portsmouth, et du nouveau dû à la fonte d'un mélange de minerais anglais et étrangers, fut visité en 1847. Le premier, fabriqué probablement vers 1832 ou 1833, avait éprouvé une perte moyenne, par année et par feuille, de 22 grammes, ou de

310 grammes en quatorze ans; tandis que, pour le dernier, laminé en 1843, la perte totale par année et par feuille s'élevait à 122 grammes, ou 427 grammes en trois ans et demi.

Le doublage en cuivre fut appliqué pour la première fois en 1761, sur un navire de la marine royale; un second fut doublé en 1765, puis un troisième en 1770; quatre en 1776, et enfin neuf en 1777. Trois ans après, tous les vaisseaux de la marine anglaise étaient doublés.

On prétend que les cuivres anciennement fabriqués résistaient beaucoup mieux à l'action corrosive de la mer, que ceux de fabrication plus récente; cette détérioration manifeste dans la qualité des doublages s'est révélée vers 1832 et 1833. Depuis la paix de 1815, jusqu'en 1832, la marine n'avait pas acheté de cuivre, car on en trouvait une provision suffisante dans la refonte des vieilles feuilles. C'est vers les années 1833, 1834 et 1835 qu'on a commencé à fondre des mélanges de minerais anglais et étrangers, et la détérioration du cuivre coincide précisément avec l'importation des minerais étrangers en Angleterre, ou du moins avec l'emploi de ces cuivres dans la marine. Le tableau qu'on lira à la page suivante, est extrait des documents officiels; il peut offrir quelqu'intérêt aux fondeurs de cuivre et aux armateurs.

TABLEAU DU DEGRÉ DE CORROSION DES DOUBLAGES PROVENANT DE DIFFÉRENTES VARIÉTÉS DE CUIVRE

D'après les expériences du mois de juillet 1843 au mois de décembre 1845.

Nom des navires	Station.	Date de la fabrication du doublage	Perte moyenne par feuille et par an
Armada	Hamoaze	1816	23.5
Fontaine (réservoir)	Plymouth détroit	1817	15.6
Chatham (brise-lame)	Id	1817	9.3
Sémiramis	Port et mer	1821	23.2
Néréée	Hamoaze	1821	21.1
Netly (vaisseau matelot)	Port et mer.	1823	18.7
Armada	Hamoaze	1824	21.2
Chatham	Plymouth détroit	1825	16.1
Imprégnable	Port et mer	1825	18.7
Netly (vaisseau matelot)	Id	1826	21.2
Béresford	Plymouth	1828	35.4
Stag	Hamoaze	1829	42.5
Cyclops (S. V.)	Mer	1829	49.6
Phare flottant	Jetée	1832	14.2
America	Hamoaze	1832	63.8
Forth	Id	1833	28.3
Grecian	Mer	1835	173.7
Falmouth (lesteur)	Port et mer	1837	35.4
Cyclops (S. V.)	Mer	1838	90.7
Nimrod	Id	1838	147.3
Forth	Hamoaze	1838-9	311.7
Endymion	Mer	1840	151.0
Calcutta	Id	1840	127.5
Vauguard	Id	1840	25.5
Indus	Id	1840	127.5
Clarence	Hamoaze	1840	75 4
Volage	Mer	1841	207.7
Superbe	Hamoaze	1842	37.7
Royal William	Id	1842	72.5
Pandora	Id	1843	321.0
Melampus	Mer	1843	170.0
Id	Id	1844	170.0
Persian	Hamoaze	1844	118.2
Acorn	Id	1844	184.2
Daring	Mer	1844	28.3

Ce tableau prouve que la transition du bon au mauvais cuivre a été subite et qu'elle a commencé, ainsi qu'on l'a dit, vers 1833. Il ne faut pourtant pas en conclure que tout le vieux cuivre soit bon et tout le nouveau mauvais. A l'appui de la première proposition, on peut citer le relevé suivant,

tiré des papiers de sir Samuel Bentham, consultés par M. Owen.

Nom du navire.	Date de l'enlèvement du cuivre	Durée du doublage. Ans.	Mois.	Remarques.
Repulse.........	Déc. 1808.	2	6	Cuivre rongé.
Dragon..........	Fév. 1807.	2	4	Usé trop mince.
Encounter........	Janv. 1808........	2	8	Id.
Melpomene.......	Janv. 1808	2	5	Cuivre rongé.
Dryad............	Juin 1208........	2	11	Id. très-mince.
Lark	Sept. 1808........	3	00	Id. mince.

Extraits des rapports des arsenaux.

Arsenal de Portsmouth. — L'*Intrepid*, dégarni en décembre 1796, présentait un très-bon cuivre, qui n'avait été placé que depuis quatre ans; mais un quart du cuivre était très-rongé, très-défectueux et en général très-mauvais.

Chantier de Sheerness. — Rapport des officiers de la marine, en date du 9 mars 1797.

Nom du vaisseau.	Marque des feuilles.	Durée. années.	Perte par feuille et par an.	Observations.
Adamant.........	0kil.793 $\frac{R}{C}$, etc.	8	44gr. 19	Bon.
Hind.	0 793 sans marq.	10	52 43	Id.
Ariadme..........	0 793 Id.	4 1/2	91 25	Moyen.
Id............	0 906 Id.	4 1/2	386 80	Mauvais.
Proserpine........	0 793 $\frac{MP}{C}$.	6	44 19	Bon.
Latona...........	0 793 $\frac{R}{C}$, etc.	7	34 29	Id.

Chantier de Plymouth. Février 1797. — Les officiers envoient à l'Amirauté une feuille enlevée du *Chatham*, où l'on suppose qu'elle était placée depuis dix-huit ans; elle n'offre pas, comme *le cuivre maintenant en usage*, la moindre apparence de corrosion, excepté sur les clous, fabriqués d'un métal allié, qui sont chargés de longues herbes. Ils envoient aussi une feuille provenant de la coque du *Sheerness*; c'est un cuivre bien purifié, marqué Owen Williams, et depuis trois ans en place, il est mangé en beaucoup d'endroits,

mais sans être pourtant aussi inférieur que des feuilles détachées du même vaisseau et renvoyées à l'entrepreneur. « Il s'ensuit, ajoutent les officiers, grâce aux observations générales qui ont pu se faire, que nous sommes pleinement convaincus que le cuivre maintenant en usage *est falsifié* à un très-haut degré. »

Le chef du chantier rapporte que, sur le *Dædalus* doublé sous ses ordres à Liverpool, en 1780, le cuivre enlevé onze ans après, fut trouvé en parfait état, sans aucune corrosion; un pied carré pesant 1190 grammes n'avait pas perdu plus de 85 à 110 grammes, évidemment par l'usure; tandis que cet employé rappelle beaucoup d'autres exemples où le cuivre, après moins de deux ans, était complétement rongé.

Le Conseil de l'Amirauté fut alors si ému de la détérioration des doublages, qu'il chargea le docteur Higgins de faire des analyses pour déterminer quelle pouvait être l'influence des matières étrangères, combinée avec l'action corrosive des eaux. Ce savant trouva que le cuivre était mélangé avec environ 2 pour 100 de plomb et d'autres métaux (surtout de l'étain et de l'antimoine) en beaucoup plus petite quantité; que le cuivre ainsi mélangé est suceptible de s'altérer par des chaudes répétées, surtout si on emploie de la houille, et qu'il est plus facilement attaquable par les sels contenus dans l'eau de mer.

Il est facile néanmoins de prouver que tout le cuivre de fabrication récente n'est pas toujours de mauvaise qualité.

Au mois d'octobre 1845 le « *Superbe* » fut doublé à tribord avec 400 feuilles de cuivre, marquées G, provenant exclusivement des minerais des Cornouailles, fondus par MM. Grenfell et Cie, et à babord avec le même nombre de feuilles de vieux cuivre refondu et laminé à Portsmouth, portant la marque P. Le 24 février 1849, on constata à l'arsenal que les deux espèces de cuivre n'avaient subi aucune dégradation et qu'elles étaient moins chargées que ne le sont habituellement les coques de vaisseaux, après avoir été aussi longtemps à flot; ce que les chiffres suivants confirment :

	Perte moyenne par année et par feuille.
G......................	66gr.30
P......................	60, 00 (1)

On a souvent proclamé avec insistance à la Chambre des Communes et au dehors, que jamais le Gouvernement ne devrait entreprendre aucune espèce de fabrication, et qu'on servirait beaucoup mieux les intérêts de la nation, en traitant directement avec les manufacturiers; des membres du Parlement, des ingénieurs éminents, des armateurs et mille autres, ont naguères reproché à l'Amirauté des dépenses inutiles et la mauvaise administration de ses chantiers. Si, dans quelques cas, ces accusations étaient fondées, il faut pourtant reconnaître, en bonne justice, que le Gouvernement a été sage de ne pas trop se fier au patriotisme désintéressé des fabricants; citons quelques faits assez singuliers.

En 1803, l'attention de sir S. Bentham fut appelée sur les dépenses excessives de la marine pour la refonte et le laminage des vieux doublages. A cette époque, les manufacturiers étaient chargés d'élaborer ce vieux métal, au prix de 1050 francs par tonne. Sur les ordres de Sir Bentham, on construisit, tout exprès à Portsmouth, des fonderies pour exécuter ce travail; les entrepreneurs offrirent alors de réduire leur prix à 520 francs, alors qu'il ne coûtait à cet établissement que 205 francs seulement. Plus tard, en 1833, dans un rapport qu'il adressa à la Chambre des Communes, M. Owen prouva que le travail du vieux cuivre destiné aux doublages ne revenait pas à plus de 215 francs, et celui des boulons à 165 francs par tonne. On a calculé qu'à cette époque l'économie, réalisée par les mesures du chef de l'Amirauté, s'élevait à plusieurs centaines de mille livres sterling;

(1) On remarqua de grandes différences dans le degré de corrosion de quelques plaques, surtout pour les feuilles G; ainsi une plaque qui pesait primitivement 3kil,910 perdit 482 grammes; tandis que deux autres plaques qui pesaient primitivement 4kil,166 et 4kil,080 ne perdirent rien en poids; pour les feuilles P, les pertes furent de 85 grammes et 283 grammes dans les plaques qui pesaient primitivement 4kil,166 et 3kil,712 chacune. On a supposé que ce grand déchet dans quelques-unes des feuilles les plus attaquées (G) pouvait avoir été causé par un mauvais laminage.

de sorte que les Compagnies qui, jusque-là, avaient fait simplement refondre et laminer le vieux métal avaient largement puisé dans le trésor public (1).

On opérait la refonte du vieux cuivre dans des fourneaux à reverbère (2), et l'on produisait une masse considérable de scories contenant, comme la *scorie d'affinage*, beaucoup de cuivre ; ces scories, il n'y a que quelques années encore, étaient rejetées. Il est incroyable que les personnes chargées de la direction des fonderies, aient été assez ignorantes de la métallurgie du cuivre pour supporter des pertes semblables ; et cependant le fait est parfaitement avéré. On trouverait, probablement dans l'arsenal, ou dans le voisinage, des amas de ces scories qui constitueraient pour bien des mineurs une entreprise plus fructueuse que l'exploitation de telle mine des Cornouailles ou du Devonshire.

De pareilles erreurs n'arrivent pas seulement dans les établissements de l'État ; il n'y a pas bien longtemps encore que, dans une usine à fer blanc, on rejetait une poussière noire renfermant plus de la moitié de son poids d'étain. Nous-même, nous avons visité avec M. Henry, des ferblanteries du pays de Galles sud, et pris des échantillons de cette poussière, qu'on lançait tout simplement, autrefois, dans la rivière voisine pour s'en débarrasser, et dans lesquels M. Henry a trouvé 60 pour 100 d'étain.

Malgré tous les efforts des Lords de l'Amirauté pour obvier à la corrosion des doublages de cuivre, malgré les rapports des Commissions, les recherches laborieuses des inspecteurs, l'ensemble des observations recueillies, malgré toutes les expériences et tous les renseignements obtenus des autres Gouvernements par le ministère des affaires étrangères, nous ne connaissons encore que très-imparfaitement les causes qui déterminent ce qu'on pourrait

(1) Il est certain que l'estimation officielle des dépenses de fabrication dans les usines du gouvernement ne comprend pas l'intérêt du capital et d'autres frais accessoires. Nous ignorons si la somme indiquée plus haut a été ainsi calculée ; mais s'il en est ainsi, la prétendue économie doit être bien réduite.

(2) MM. Vivian et Ce appellent l'attention de l'administration sur la dépense causée sans aucune utilité par ce nouveau raffinage.

appeler la *susceptibilité de corrosion* des différentes qualités de cuivre. La recherche de ces causes offre, sans contredit, de grandes difficultés, mais elles ne sont pas insurmontables. Selon nous, la question devrait être envisagée surtout à deux points de vue, savoir : l'état physique du métal employé pour le doublage et sa composition chimique.

Dans une partic précédente de cet ouvrage, on a démontré que le cuivre coulé dans des conditions ordinaires, et qui à l'extérieur paraît parfaitement sain, contient cependant d'innomblables petits pores répandus à travers sa masse. Or, on conçoit qu'aucun procédé de laminage ne puisse donner un cuivre *absolument compacte* avec un métal aussi poreux, bien qu'après le laminage, les cavités cessent d'être visibles même au microscope ; ce fait admis, la structure de la masse du métal ne peut pas être plus homogène à l'intérieur qu'à la surface de la feuille laminée. Ce défaut d'homogénéité nous amène à prévoir des différences correspondantes dans le degré d'action des liquides corrosifs sur la surface du métal, surtout quand ceux-ci agissent lentement, comme les eaux de mer. Le seul échantillon de cuivre que nous ayons trouvé tout à fait exempt de ces cavités avait été fondu avec du charbon de bois et coulé à travers une atmosphère de gaz d'éclairage. Il importerait donc de faire, à ce point de vue, des expériences avec du cuivre fondu de cette façon. (Voir à l'*Appendice.*)

On s'est souvent plaint de la porosité des cylindres employés pour l'impression des toiles peintes, et les fondeurs ont eu recours à divers expédients pour y remédier, mais, jusqu'à présent, sans grands succès. Il est maintenant d'usage, en coulant ces cylindres, de verser le métal dans des moules en fer cylindriques, et immédiatement après, de le soumettre, à l'aide de leviers, à une forte pression, agissant sur un piston en fer, qui est introduit par une extrémité sur le cylindre ; le cuivre peut ainsi se solidifier sous une pression constante.

On a fait une expérience sur le *Rodney*, pour reconnaître si le cuivre durci par le laminage était moins sujet à la corrosion

qu'à l'état ordinaire. En conséquence, on doubla un côté avec vingt-cinq feuilles de chaque espèce. Au bout de cinq ans, il n'y avait pas de différence sensible dans le degré de corrosion des deux espèces de feuilles.

Quant à la détermination de la composition chimique du cuivre, on ne peut s'attendre à obtenir des résultats concluants, que par des chimistes très-expérimentés. Ce n'est souvent qu'avec une extrême difficulté qu'on arrive à découvrir et surtout à doser des métaux étrangers ou toutes autres matières qui ne sont qu'en proportions minimes dans la masse métallique ; dans beaucoup de cas, les méthodes connues ne donnent pas de résultats exacts.

L'analyse suivante, d'un très-mauvais spécimen de doublage, provenant du navire « *Fantome*, » est de M. C. Tookey. Ce doublage, désigné comme *Cake copper*, *N*, placé au mois de mars 1844, fut relevé en décembre de la même année. La perte, par feuille, avait été de 159 grammes; elles étaient rongées inégalement.

	Pour 100
Plomb	0,1187
Bismuth	0,1240
Antimoine, avec traces d'étain	0,0143
Arsenic	0,1908
Fer	0,0042
Nickel	0,0287
Phosphore	0

Pour étudier convenablement la composition des différentes espèces de cuivre, il serait absolument nécessaire d'avoir de nouvelles méthodes d'essais ou de perfectionner les anciennes. Les Lords de l'Amirauté, n'ayant aucune notion de la lenteur des manipulations chimiques, de même que beaucoup d'autres personnes à qui ce sujet est également inconnu, s'imaginent tout simplement qu'un chimiste est capable de donner une analyse exacte d'un morceau de cuivre, avec autant de facilité et de rapidité qu'un médecin peut écrire une ordonnance. Pour déterminer les causes des différents degrés de

corrosion observés dans les diverses espèces de cuivre, en tant qu'elles dépendent de la composition chimique, il faudrait dépenser des sommes considérables et attendre patiemment les résultats de l'analyse.

Quand l'action corrosive se manifeste très-irrégulièrement sur une même feuille de cuivre, cela dépend probablement d'irrégularités correspondantes dans la diffusion des matières étrangères; le plomb paraît souvent jouer un rôle actif en déterminant une action locale; car ce métal, on s'en souvient, est toujours introduit dans le fourneau d'affinage, avant de couler le *cuivre cake* qui sert aux feuilles de doublage, et il en reste toujours une quantité très-notable. Mais le plomb se mélange mécaniquement, plutôt qu'il ne s'allie avec le cuivre, et il tend par conséquent, à se disséminer irrégulièrement à travers la masse métallique. Depuis l'introduction des minerais étrangers, mélangés d'antimoine, il est fréquemment nécessaire d'employer une dose additionnelle de plomb dans l'affinage. On a vu qu'il y a des raisons de croire que le *cuivre galette* contient toujours de l'oxydule; et comme il est irrégulièrement disséminé plutôt que dissous dans le métal, il peut devenir une cause d'action locale. Il y a quelque motif de supposer que la présence d'un peu d'étain tend à rendre le cuivre moins attaquable par l'eau de mer, et l'on assure que le cuivre d'Agordo, qui contient de l'étain, est très-recherché pour les doublages. Un brevet a été pris en 1830 pour l'application au doublage d'un alliage de cuivre avec 4 à 6 1/2 pour 100 d'étain; la description porte qu'il faut y mélanger, dans de très-petites proportions, du plomb et du zinc (1). On fabriquait cet alliage à Swansea, mais il était difficile et coûteux à traiter à cause de sa dureté. Nous ignorons s'il a subi des expériences satisfaisantes à la mer.

On a vu combien la structure d'un lingot est remarquablement modifiée par la présence de diverses matières étrangères, d'une composition chimique différente. Du moment que l'amirauté persiste

(1) *Mathieu Usielli*, A. D. 1830 *N°* 5952.

à préférer le cuivre jaune pour le doublage des navires, elle devrait au moins faire faire les expériences nécessaires, pour déterminer l'action réelle de l'eau de mer, sur les divers métaux et les autres éléments qui entrent dans la composition du cuivre.

Lors de la réunion de l'Association Britannique à Swansea en 1848, nous avons eu l'honneur de faire une leçon sur la situation des travaux métallurgiques dans cette ville et aux environs. Nous avions produit divers spécimens pour démontrer les effets de certaines matières étrangères, comme le soufre, le phosphore, etc., sur le cuivre. Sir Henry James, directeur de l'*Ordnance Survey* de la Grande Bretagne, vit ces échantillons, et, se trouvant alors attaché aux Docks de Portsmouth, il voulut les soumettre à l'action des eaux de mer. Au bout de neuf mois, il communiqua à l'Association britanique à Birmingham (1849), ses observations qui furent publiées ensuite *in extenso* dans la *Gazette chimique* (1); elles sont résumées dans le tableau suivant :

TABLEAU DES RÉSULTATS OBTENUS PAR SIR H. JAMES.

Nos	Qualité du métal.	Poids primitif.	Poids après 9 mois.	Perte.	Surface des Spécimens	Perte par centim. carré.
		Grammes	Grammes	Grammes	Grammes	
1	Déposé par la pile, laminé mais non fondu	22.341	22.314	0.227	16.13	0.0140
2	Cuivre contenant de l'arsenic.	20.921	20.727	0.194	16.13	0.0120
3	Cuivre contenant du phosphore et du fer, dont l'analyse a été donnée, p. 62	14.379	14.379	0	16.13	0
4	Cuivre du navire *Frolic*, rongé dans quelques mois, refondu et laminé mince	6.283	5.181	1.102	96.77	0.0112
5	Cuivre de l'arsenal	10.169	9.845	0.324	19.35	0.0163
6	Autre échantillon	16.970	16.387	0.583	19.35	0.0301
7	Id. Id	16.289	15.869	0.420	16.90	0.0248
8	Id. Id	38.669	38.216	0.453	19.35	0.0233
9	Métal Muntz	13.796	13.639	0.162	16.90	0.0095

Sir H. James constata que la surface du n° 3 était très-unie, mais d'une teinte gris verdâtre, magnifique. La proportion de

(1) *Chemical gazette*, 1850, 8 p. 1.

l'arsenic dans le n° 2 n'a pas été déterminée, bien que sa présence fût certaine, puisque le métal avait été préparé en laissant tomber de l'arsenic métallique dans le cuivre en fusion. L'influence préservative du phosphore parut si remarquable, que Sir Henry James demanda à l'Amirauté, l'autorisation d'essayer en grand l'action du phosphore sur le cuivre, et dans des conditions calculées pour donner des résultats décisifs.

Cette autorisation lui fut accordée avec l'allocation d'une somme de 1250 francs. Le cuivre phosphuré fut préparé sous notre direction par M. J.-C. Marrian, de Birminghan, avec du cuivre *best selected*. Une partie fut fondue dans un creuset, en ajoutant graduellement du phosphore, et en remuant le mélange avec une tige de cuivre; un lingot de cuivre préparé ainsi contenait 9 pour 100 de phosphore. Ce cuivre fut alors fondu, avec le reste du métal, dans des creusets et coulé en lingots propres au laminage; comme on l'a déjà remarqué, il ne pouvait être laminé à la température habituelle, mais bien à une température plus basse ou à froid. L'analyse de la feuille laminée indiqua une teneur de 1/2 pour 100 de phosphore, la proportion convenue. Les feuilles furent placées sur des bouées dans trois docks différents, mais lorsque, deux ans plus tard, on chercha à en connaître les effets, on s'apperçut que les bouées avaient été entièrement repeintes! Cependant, plusieurs années après, sir Henry James parvint à savoir que, les feuilles phosphurées avaient résisté à la corrosion, deux fois mieux que d'autres essayées dans les mêmes conditions (1). Il est à regretter qu'on n'ait pas fait d'autres essais; car si l'on pouvait établir pertinemment, par des expériences bien suivies et dans des conditions diverses d'eau, de climat, etc., que le phosphore diminue l'action corrosive de la mer, à un degré aussi certain que semblent l'indiquer les résultats ci-dessus, il est probable qu'on pourrait

(1) Dans une note fournie à sir H. James, il est dit que les feuilles de cuivre phosphuré relevées à la bouée de Stourbridge avaient perdu 12 1/4 ozs par feuille, tandis que la perte sur le cuivre fabriqué à Chatham avait été, pendant la même durée et dans les mêmes conditions, de 29 3/4 ozs par feuille.



obtenir dans la marine une économie annuelle de plusieurs milliers de livres. Faisons remarquer, en passant, que les services de sir H. James et les nôtres furent entièrement gratuits.

En 1857, MM. H. A. et H. Parkes prirent un brevet pour l'emploi du phosphore contre la corrosion des doublages métalliques de cuivre ou autres (1). On a également essayé sur une large échelle du bronze jaune phosphuré, et on a trouvé qu'il ne résistait pas mieux que le métal de composition ordinaire. D'après les faits que nous venons de citer et leur publication dans la *Gazette de Chimie*, on conçoit que ces inventions ne sont pas fondées.

Deux échantillons de clous en métal jaune, ou métal de Muntz, employés pour fixer les doublages, et qui avaient servi pendant quinze ans, nous furent soumis pour être analysés; les résultats méritent d'être rapportés :

	1.	2.
Cuivre	62.62	52.73
Zinc	24.64	41.18
Plomb	8.69	4.73
Étain	2.64	—
	98.59	98.63

Les clous n° 1, reconnus bons, semblaient intacts après un voyage, aller et retour, de l'Inde; les clous n° 2 s'étaient rouillés et les têtes s'étaient brisées après un voyage de quelques mois aux Indes. Il est remarquable que ceux qui contenaient le plus de plomb aient bien résisté; cependant l'étain peut bien avoir exercé une action préservative.

D'après les expériences de la marine hollandaise, les doublages en cuivre durent, habituellement de quatre à cinq ans, sur les vaisseaux en service constant, sans avoir besoin de réparations, et de dix à douze ans sur les vaisseaux qui naviguent peu. On a remarqué que le cuivre rouge le plus pur se détériore le plus

(1) A. D. 1857, Déc. 2, n° 2996.

vite et a l'apparence d'avoir été gratté. Le cuivre moins pur ou celui qui est allié, se couvre d'une croûte verte, à laquelle les plantes et les autres matières étrangères adhèrent plus facilement qu'au premier. Ces remarques concordent avec les expériences de la marine anglaise; dans les variétés de cuivre le plus résistant, la croûte est tenace et se détache avec difficulté, tandis qu'elle est tendre et s'enlève sans peine dans celles qui se détériorent avec rapidité.

Toujours est-il que, malgré les difficultés qui se sont élevées à ce sujet, il y a quelques années, entre les fabricants et les consommateurs, ceux-ci, pas plus que les fonctionnaires des arsenaux, les fondeurs ni les chimistes, n'ont encore pu réussir à déterminer les causes multiples de durée et de destruction des feuilles de doublage en cuivre.

RÉSIDUS CUIVREUX

Depuis ces dernières années, les résidus de pyrites de fer cuivreuses provenant de la fabrication de l'acide sulfurique, jouent un rôle assez important dans la production du cuivre.

Voici, à cet égard, les renseignements qui nous sont communiqués (29 août 1861) par M. Thomas Wilson, des usines de Felling, à Newcastle sur Tyne. Les minerais consistent généralement en pyrites de fer contenant 2 pour 100 de cuivre : une partie du soufre est éliminé par le grillage à l'état d'acide sulfureux qui est dirigé dans des chambres de plomb; une autre partie reste dans les résidus en quantité suffisante pour se combiner au cuivre et déterminer les réactions voulues.

Ces résidus sont fondus au four à réverbère avec du sable et des scories retirés du fourneau, ou mieux de l'opération N° 3, du procédé Gallois. La charge habituelle est de :

50 kil.	de minerai brut.	152 kil.	de sable.
1015 kil.	de minerai grillé ou calciné.	406 kil.	de scories.

La fonte dure douze heures environ. Après avoir écumé la scorie,

la matte est *granulée* dans l'eau; elle contient de 20 à 30 pour 100 de cuivre.

2. La *matte granulée* du N° 1, est grillée dans un grand four à réverbère à trois soles superposées. On introduit le minerai à l'extrémité la plus éloignée de la grille, et on le pousse graduellement vers la partie la plus chaude, c'est-à-dire la plus rapprochée du foyer. On charge toutes les huit heures deux tonnes et demie; le grillage dure environ vingt-quatre heures.

3. La *matte grillée granulée* du N° 2, est fondue avec des scories des Nos 4 et 5; la charge consiste en 1726 kil. de matte grillée et 406 kil. de scorics. La matte contient environ 50 pour 100 de cuivre; elle est coulée dans des lits de sable.

4 et 5. La matte du N° 3 est brisée et grillée pendant six heures environ, après quoi on la fait fondre lentement et on l'expose à l'air pendant dix-huit heures; cette opération se répète deux fois, de la même manière, dans un fourneau de même construction. On produit ainsi du cuivre brut, ou *cuivre à ampoules*, riche à 95 pour 100 de cuivre environ, que l'on raffine par la méthode habituelle.

MÉTALLURGIE DU ZINC

HISTORIQUE

Basile Valentin passe pour avoir d'abord employé le mot *Zinc;* mais ce fut Paracelse, le célèbre chimiste du XVI[e] siècle, qui le premier appliqua ce terme à un métal possédant les caractères distinctifs du zinc (1).

Beckmann et d'autres auteurs admettent cependant, que le zinc a été décrit dès le XIII[e] siècle, par un moine dominicain, Albert de Bollstedt, plus connu sous le nom d'Albert-le-Grand. Mais, d'après Strabon (2), on est autorisé à croire que le zinc métallique n'était pas inconnu aux anciens; selon lui, on le trouvait dans le voisinage d'Andira et de Tenolus (3). Les anciens le désignaient sous le nom de faux argent ou d'orichalque.

L'Orichalque, ou comme on dit aussi le *clinquant* (4) était une substance métallique en apparence, si parfaitement semblable à l'or, que Cicéron assurait qu'il était facile de faire prendre une pièce de cette composition pour une pièce d'or (5). De nos jours, la seule substance métallique qu'on croit avoir été prise par les anciens pour de l'or, est l'alliage du cuivre et du zinc, désigné par le terme *laiton*.

(1) *Geschichte der Metalle.* Zippe, Wien, 1857, p. 241. Un exposé détaillé de l'histoire de ce métal se trouve dans l'ouvrage suivant : *Geschichte des Zinks, in Absicht seines Verhaltens gegen andere Körper,* etc., G. F. C. Fuchs, Erfurth. 1788.

(2) Introduction. Tome I, page XXI.

(3) Livre XIII.

(4) Dérivé de ορειχαλκός, composé de ὄρος, *montagne* et χαλκος, *cuivre*.

(5) Tiré des *Essais chimiques* de Watson, 1786, t. IV p. 85.

L'alliage de cuivre et d'étain, autrement dit le bronze, bien connu des anciens, n'a jamais pu être confondu avec l'or, à moins de supposer que Cicéron l'ait assimilé à un métal doré ou doublé d'or. Il est en effet prouvé que la dorure sur bronze était pratiquée, à une époque très-reculée, par ce fait, qu'on voit au Musée Britannique des vases de bronze, de Ninive, sur la surface desquels on discerne encore des traces distinctes d'or.

Le mot *faux argent* est assez curieux : il paraît avoir été adopté pour indiquer un certain métal, ayant un peu la couleur de l'argent et probablement aussi fusible et aussi dur que celui-ci. Les seuls métaux connus alors, qui peuvent avoir par leur aspect quelque ressemblance avec l'argent, étaient le mercure, le plomb et l'étain. Or, comme ces métaux sont très-reconnaissables, on les aurait certainement distingués par leur nom propre, plutôt que de les désigner sous celui de faux argent. Il faut, de plus, faire remarquer que cette dénomination ne pouvait s'appliquer à deux de ces métaux, le mercure et le plomb, car il est clair qu'aucun d'eux ne peut communiquer au cuivre les propriétés attribuées à l'orichalque.

Les anciens avaient-ils recours pour produire le zinc qui est très-volatil, à des fours pourvus de cornues, comme nos fours modernes, avec des appareils de condensation? La chose est douteuse. Quels que soient les arguments invoqués d'après le texte de Strabon, il n'y a pas, que nous sachions, dans aucun des écrits laissés par les auteurs anciens, traces d'un seul fait qui prouverait que les Grecs et les Romains aient eu la moindre connaissance du zinc pur. Il est possible, après tout, que cet auteur ait décrit d'une manière incorrecte la méthode de fabriquer l'orichalque ou *laiton*. Ne voit-on pas, en effet, de nos jours, des hommes instruits incapables de décrire d'une manière intelligible leurs observations et les procédés métallurgiques les plus simples. Il ne serait d'ailleurs pas improbable que ce métal ait été découvert à une époque beaucoup plus éloignée que celle que l'on suppose.

On assure que le zinc fut apporté du Levant par les Portugais, un siècle avant l'époque où il fut répandu en Europe comme objet de

commerce; il faudrait toutefois en excepter Goslar, où, selon Lohneiss, il était fabriqué dès avant l'année 1617 (1).

Au commencement du XVII[e] siècle, les Hollandais capturèrent un vaisseau portugais chargé d'une cargaison de zinc, qui fut vendue sous le nom de *speautre*, *spiauter*, *speauter* ou *spialter;* de là, le mot *speltrum*, introduit par Boyle, et le mot anglais *spelter*, qui est presque le seul appliqué aujourd'hui au zinc, dans les ateliers anglais (2).

Dans le siècle dernier, le zinc était importé en abondance des Indes Orientales en Europe, sous le nom de *tutenag* (3). Plusieurs contrées de l'Orient sont citées comme ayant produit ce métal; en première ligne, la Chine, où les connaissances métallurgiques sont très-avancées.

Bergmann rapporte, d'après une tradition, qu'un Anglais visita la Chine dans le dernier siècle, uniquement pour apprendre à fabriquer le zinc; qu'il atteignit son but et put revenir en Angleterre avec le secret de cette fabrication, et que quelque temps après on vit des ateliers se construire à Bristol pour la fabrication du zinc *per descensum* (4).

Ces faits seraient faciles à vérifier, et dès l'instant que le zinc était, chez les Chinois, un article de trafic, il est plus que probable qu'ils connaissaient, depuis fort longtemps, l'art de l'extraire; peut-être bien depuis les derniers temps de l'ère grecque ou romaine.

En 1721, Henckel annonça que le zinc pouvait être extrait de la calamine à l'aide du *phlogistique*, mais il ne divulgua pas ses procédés.

En 1742, A. Van Swab parvint à l'extraire dans la Dalécarlie, en distillant les minerais, à Westerwick, où il fut question d'éta-

(1) *Essais physiques et chimiques de Bergmann*, traduits à Londres 1784, t. 2, p. 313

(2) *Histoire des inventions par Beckmann*. Londres 1814, t. 3 p.p. 91-2.—*Essais chimiques de* Watson. t. 4, p. 2. Watson assure que le métal dont ce vaisseau était chargé était appelé *calaem*, nom qui aurait quelque rapport avec le mot calamine.

(3) Beckmann, *op. cit.*

(4) *Op. cit.* page 311.

blir des usines sur un très-grand pied; mais ce projet n'eut pas de suites. En 1746, Margraaf, ignorant ces tentatives, fit connaître un nouveau procédé qu'il avait découvert (1).

On assure que le docteur Isaac Lawson inventa le premier une méthode pratique pour extraire le zinc de la calamine, et qu'il fit même, à cet effet, construire des usines (2). L'évêque Watson croit que ce docteur Lawson pourrait bien être cet anglais qui avait été en Chine, pour apprendre les secrets de cette fabrication, mais cette supposition n'est appuyée d'aucune preuve. Suivant le même auteur, les premières usines à zinc furent établies à Bristol, vers l'an 1743, par un sieur Champion, qui obtint un brevet pour son procédé. En 1739 (3), un autre brevet lui avait été accordé pour une nouvelle invention relative à l'extraction des métaux, mais il n'est pas dit que ce soit pour le zinc. Plus tard, en 1758 (4), le même personnage prit encore une autre patente pour produire avec le sulfure de zinc, ou *blende*, qu'on désignait sous les noms de *black-jack*, *mock-jack* ou *brazill*, du zinc et du laiton. Soumise d'abord au lavage, ensuite triée et broyée en poudre fine, la blende était enfin grillée, puis mélangée en cet état, avec du charbon de bois; on la substituait à la calamine et elle servait, comme celle-ci, soit à produire du zinc métallique, soit à fabriquer du laiton. On ne trouve nulle part, à la date citée par Watson, mention de ce brevet, bien qu'on ne puisse pas mettre en doute, par la description de ces détails, que Champion n'ait, depuis quelque temps déjà, produit du zinc sur une vaste échelle.

Vers l'année 1766, Watson visita les fabriques de cuivre de Champion, près de Bristol, et vit réduire le zinc par une méthode dont le secret était alors rigoureusement gardé. Plusieurs

(1) Bergmann; op. cit. p. 313. Les faits mentionnés dans ce paragraphe sont pris dans le même auteur.

(2) Price, *mineral. Cornub.*, p. 46. *Dictionnaire de Chamber's*. 1753. note par Watson; *Essais chimiques*, t. 4, p. 36.

(3) 13 septembre, n° 569.

(4) 28 juillet, n° 726.

années après, il publia la description exacte de ce procédé ; c'est le même qui sera décrit plus loin sous le nom de méthode anglaise, et qui est encore appliqué aujourd'hui à Bristol.

Quels que soient les doutes sur l'ancienneté de la découverte du zinc, il ne peut y en avoir sur celle du laiton, qui est un alliage jaune de cuivre et de zinc, connu dès les premiers temps de l'ère chrétienne et peut-être même bien avant cette époque. L'analyse d'objets d'une date bien constatée prouve ce fait, qui peut d'ailleurs se déduire de la description des procédés alors en usage.

Preuves analytiques. — Il y quelques années, le duc de Northumberland offrit au Musée de géologie pratique, un duplicata de plusieurs pièces de monnaie de sa collection. Nous avons pris pour l'analyser, une de ces pièces qui avait la couleur jaune particulière du laiton.

Cette pièce fut examinée à notre demande, par une des plus hautes autorités en numismatique du Musée Britannique, M. Burgon, qui déclara que c'était bien une véritable médaille antique. C'était une monnaie grecque impériale de Trajan, frappée en Carie, vers l'an 110 après J.-C. et portant le nom du magistrat Théodore ; on y constata, jusqu'à un certain point, à l'aide du chalumeau, la présence du zinc. Elle avait, d'après l'analyse de M. Tookey, la composition suivante :

Cuivre	77.390
Zinc	20.700
Etain	0.386
Fer	0.273
	98.749

Nous avons été à même d'examiner, dans la même collection, une médaille de Geta, frappée à Milet, en Carie, entre les années 189 et 212 de J.-C. ; elle avait, sans qu'on puisse s'y méprendre, la couleur du laiton.

Deux autres médailles contenant du zinc et appartenant à la collection Northumberland furent analysées, il y a quelques années, dans le Laboratoire métallurgique, par M. T. Philipps. Elles furent

examinées par l'amiral Smyth, si versé dans la connaissance des monnaies romaines, et qui nous a donné à ce sujet les détails suivants. La première était une médaille de laiton, à l'effigie de Vespasien, frappée à Rome l'an 71 de J.-C.; sur la face, on voit le profil impérial; à droite sur le revers, une inscription effacée; dans le champ, S. C. (senatus-consultu), une femme drapée, portant avec une corne d'abondance, une coupe. On peut observer dans la collection du Musée Britannique, plusieurs pièces semblables qui sont exemptes de patine et présentent la couleur jaune du laiton ordinaire. La seconde, également en laiton, était une grande pièce impériale grecque, à l'effigie de Caracalla, frappée l'an 199 après J.-C. Sur la face, CEOVHPOC ANTΩNEINOC; la tête laurée de Caracalla; le revers était effacé. Des médailles de Sévère (collection du Musée Britannique), antérieures de dix ans environ à celle que nous venons de mentionner, avaient la couleur franche, jaune du laiton.

	1.	2.
Cuivre	81.97	74.24
Zinc	18.68	14.42
Etain	..	5.28
Plomb	0.14	6.57
Fer	0.12	0.40
	100.91	100.91

M. J. A. Philipps a publié les analyses suivantes, d'anciennes monnaies contenant une quantité considérable de zinc(1).

Chaque pièce a été soumise à deux analyses.

	1.	2.	3.	4.	5.
Cuivre	82.26	81.07	83.04	85.67	79.14
Zinc	17.31	17.81	15.84	10.85	6.27
Etain	..	1.05	..	1.14	4.97
Plomb	..	..	..	1.73	9.18
Fer	0.35	..	0.50	0.74	0.23
	99.92	99.93	99.38	100.13	99.79
Pesanteur spécifique	8.52	8.59	8.50	8.30	8.83

(1) *Quart. Journal*, de la société chimique de Londres, 1852, t. 4, p. 252 et suiv.

N° 1. Une médaille de laiton jaune de la famille Cassia. N° 2. Autre pièce d'airain, métal d'un jaune brillant, représentant Néron, an 60 de J.-C.; sur le revers, Rome assise. N° 3. Titus, an 79 de J.-C.; métal jaune et doux. N° 4, Adrien, an 120 de J.-C.; *Fortunæ reduci;* couverte d'une patine fine, métal d'une jolie couleur jaune. N° 5. *Faustina, jun*, an 165 de J.-C.; *Pietas* sans patine; métal d'une couleur légèrement blanchâtre et très-fragile.

Genth (1) a donné les deux analyses suivantes de deux monnaies romaines frappées, contenant du zinc.

	1.	2.
Cuivre	86.92	88.58
Zinc	10.97	7.56
Etain	0.72	1.80
Plomb	1.10	2.28
Fer	0.18	0.29
Argent	0.30	0.21
Arsenic et antimoine.	traces	..
	100.19	100.72
Pesanteur spécifique...	8.778	8.754

N° 1. Du règne d'Adrien : jaune de bronze, mais la couleur de la cassure fraîche, offrant un grain très-fin, se rapproche de celle du laiton jaune; cette analyse s'accorde assez bien avec celle de la pièce de la même époque, par M. Philipps.

N° 2. Du règne de Trajan : couleur jaune de bronze, tirant sur le cuivre jaune; la fracture fraîche d'un grain très-fin, est grisâtre. Genth remarque que les alliages de ces pièces étaient, *sans aucun doute*, obtenus du traitement direct des minerais, et que la petite quantité d'étain qui s'y trouvait, y avait été ajoutée postérieurement; cette conjecture est fort contestable.

Gobel a publié l'analyse d'une monnaie romaine, du Musée Dorpat, contenant du zinc; sur la face on voit la tête de Tiberius Claudius-César et sur le revers, le buste d'Antonia-Augusta (2).

(1) *Jahres-Bericht*, de 1859. Wagner, p. 103.
(2) *Ueber den Einfluss der chemie*, etc., par le Dr Fr. Göbel. Erlangen 1842, p. 29.

En voici la composition :

Cuivre	72.20
Zinc	27.70
	99.90

Quand les prétendues pièces d'airain des numismates contiennent une quantité considérable de zinc, ainsi que plusieurs de celles dont nous avons rapporté les analyses, leur couleur révèle à un œil expérimenté, la présence presque certaine de ce métal. Grâce à l'obligeance de M. Vaux, du Musée Britannique, nous avons pu étudier, dans la collection qui lui est confiée, de nombreuses médailles de bronze ; il est aisé d'observer plusieurs pièces avec les noms d'Auguste, de Drusus, d'Agrippine, de Caligula et de Néron qui ont la couleur caractéristique du vrai laiton. La plus ancienne monnaie impériale du règne d'Auguste a très-distinctement la couleur de cet alliage. On y voit aussi l'échantillon d'une pièce de métal laminé sous le nom d'*orichalcum*, qui fut obtenu en fondant des médailles du temps d'Agrippine et de Claude; sa couleur et sa fracture ressemblent à celle du laiton et donnent instantanément, au chalumeau, les réactions du zinc. M. Vaux nous a fait voir une grande médaille à l'effigie de Trajan, frappée pour l'île de Chypre, à la date 98-116, de J.-C.; sur la face ressort la tête de l'empereur, et sur le revers, la figure d'un homme debout, sous laquelle se lit l'inscription grecque ΚΟΙΝΟΝ ΚΥΠΡΙΩΝ. Le métal a la couleur si caractérisée du laiton.

Göbel affirme que le zinc ne se rencontre que dans les alliages d'origine romaine, et que les objets de bronze d'origine grecque et de leurs colonies en Italie, en Égypte, en Asie, etc., sont invariablement composés de cuivre et d'étain, ou de ces métaux alliés à un peu de plomb (1).

Preuves descriptives. — Pour être à même d'apprécier ces preuves, il est nécessaire de dire que, jusqu'à une époque com-

(1) *Op. cit.* p. 14

parativement récente, le laiton se fabriquait en introduisant dans un bain de cuivre métallique, un mélange de calamine calcinée et de matière charbonneuse. On employait, à cet effet, de grands creusets exposés dans des fours particuliers à une chaleur continue et convenable. Le zinc, en se dégageant, se combine immédiatement avec le cuivre pour former le laiton.

La description donnée par Pline sur la métallurgie du cuivre est, sinon incomplète, du moins inexacte; mais elle n'est certes pas moins satisfaisante, ni plus fautive que celles des procédés métallurgiques que nous voyons, de temps à autre, se publier de nos jours. Le sens ambigu dans lequel Pline emploie le mot *cadmia* prête à la confusion; il l'applique à une espèce de minerai de cuivre (*fit et e lapide æroso quem vocant cadmiam*) aussi bien qu'à certains produits volatilisés pendant la fonte du cuivre. Il résulte de là deux variétés: l'une représentée comme blanche et très-légère, c'est le *pompholyx*, et l'autre comme une incrustation dure, adhérant aux parois du fourneau, semée de points étincelants et quelquefois aussi de charbon de bois ou *spodos?* Ces descriptions seraient tout à fait applicables aux produits formés dans les fourneaux de réduction, dans lesquels on chauffe suffisamment des minerais de zinc, aptes à produire du zinc métallique. La vapeur de zinc s'oxydant entièrement, partie au sommet du four, près du gueulard, et partie à l'air, donnerait lieu à la formation d'une couche très-légère d'oxyde blanc, qui, ainsi que Pline le dit, adhérerait à la voûte de la halle et formerait, à la longue, une couche solide composée d'oxyde de zinc, qui pourrait être plus ou moins cristalline et présenter l'apparence de points brillants.

On a déjà vu que les minerais de cuivre zincifères qui sont actuellement traités en Suède, déposent une couche épaisse de crasses riches en oxyde de zinc, sur les parois du sommet du fourneau. On retirait autrefois, de ces cadmies zincifères, contre les ophthalmies, des remèdes qu'on utilise encore aujourd'hui dans le même but. Ce qu'avance Pline sur la formation et les usages médicaux

de ces incrustations cadmifères des fourneaux, est d'ailleurs confirmé par Dioscorides et par d'autres écrivains de l'antiquité.

Quelqu'ait été le minerai de cuivre, appelé selon Pline, *cadmia*, pour le distinguer d'une autre variété, nommée *chalcitis*, il paraît très-vraisemblable que la cadmie des fourneaux était, sous tous les rapports, pareille aux incrustations calaminaires qui se forment journellement dans les fours modernes; car dans la fonte des minerais de cuivre, libres de zinc, aucune incrustation du genre de celles mentionnées par cet auteur, ne peut se former. Cette identité reconnue, le mot cadmie, dans le sens employé par Pline, s'appliquerait à la fois à un minerai particulier de cuivre et à la calamine. Mais le minerai de cuivre produirait seul la cadmie: *Metalla æris multis modis instruunt medicinam.... maxime tamen prosunt cadmia. Fit sine dubio hæc et in argenti fornacibus, etc.* (1). D'après ce passage, et en faisant allusion aux fourneaux à argent, il est probable que par *cadmie*, il entend désigner celle provoquée par les minerais de cuivre: il s'ensuivrait donc, que de son temps on traitait des minerais de cuivre zincifères. Ce pouvait être des minerais sulfurés ou non sulfurés, composés probablement de carbonate de cuivre, mêlé avec du carbonate de zinc ou de la calamine, et en les fondant avec du charbon de bois, dans un petit fourneau vivement chauffé, tels que les employaient les Romains, on doit évidemment obtenir du laiton, au lieu de cuivre. Mais comme il serait impossible d'empêcher, avec la température élevée de l'intérieur des fours, la volatilisation d'une grande partie de zinc, un dépôt de cadmie devait nécessairement s'attacher aux parois supérieures du four. D'un autre côté, avec des minerais sulfurés, le zinc devait se présenter à l'état de blende, et le cuivre à celui de pyrite ou de quelque autre minerai de cuivre sulfuré; le grillage (2) aurait alors dû précéder la fonte; dans ce cas le laiton, il est à présumer, ne se serait pas produit directement, et on au-

(1) Lib. XXXIV. 22.

(2) Le grillage au bois est clairement indiqué par Pline dans sa description du traitement des minerais de cuivre de Capoue. Lib. XXXIV, 20.

rait vu surgir des difficultés semblables à celles qui se sont présentées en Suède, et qu'on n'a pu surmonter qu'en ces derniers temps. Nonobstant, cette espèce de minerais aurait encore déterminé un dépôt de cadmie. Mais dans l'un ou l'autre cas, le fondeur aurait eu à sa disposition du cuivre métallique et des cadmies, substances principalement composées d'oxyde de zinc, et il lui était facile d'obtenir du laiton, en chauffant simplement ces matières réunies avec le combustible de son fourneau.

On attache encore une grande importance à ce passage de Pline : *Hoc (æs) a Liviano cadmiam maxime sorbet et aurichalci bonitatem imitatur* (1). Ici, le mot cadmie peut s'appliquer à la calamine réduite, tandis qu'il ne peut l'être au minerai de cuivre appelé cadmie : l'affirmation de l'auteur, que le cuivre absorbe du minerai de cuivre, en donnant un produit qui n'est pas du cuivre, mais de l'aurichalcum, c'est-à-dire, une substance métallique différente du cuivre, ne serait donc pas compréhensible. Dans le sens de four à calamine, et en supposant qu'*aurichalcum* signifie ici laiton, le mot cadmie est tout à fait approprié ; en effet le terme *absorbe*, exprime parfaitement ce qui a lieu dans la préparation du laiton avec la calamine, où l'on sait que le cuivre absorbe le zinc, selon la proportion dans laquelle il est réduit.

Dans un autre passage concernant la production du *spodos*, variété de calamine mentionnée ci-dessus, on établit que celle de Chypre est la meilleure et qu'elle est produite par la fusion de la cadmie et du minerai de cuivre : *Fit autem liquescentibus cadmia et ærario lapide* (2). En admettant que le mot *cadmia* signifie crasse de calamine et que le minerai de cuivre ne fût pas sulfuré, on obtenait certainement du laiton pendant cette fusion, ce qui avait lieu, sans doute, dans les fourneaux chauffés, comme il était d'usage, au charbon de bois. Un troisième passage prouve encore à l'évidence que le laiton se fabriquait du temps de l'écrivain ; en

(1) Lib. XXXIV, 2.
(2) Lib. XXXIV, 34.

effet, en parlant des différentes espèces de cuivre et de leurs alliages, il dit : *In Cyprio coronarium et regulare est, utrumque ductile; coronarium tenuatur in laminas taurorumque felle tinctum speciem auri in coronis histrionum præbet* (1). On trouve dans l'île de Chypre deux espèces de cuivre, toutes les deux ductiles : l'une appelée *coronarium* et l'autre *regulare*. La première était battue en feuilles minces, ayant l'aspect de l'or, façonnées en couronnes qui servaient aux acteurs. La teinte dorée s'obtenait en colorant la surface du métal avec du fiel de bœuf, ce qui donnait un beau vernis jaune et rehaussait l'éclat ordinaire du métal. Le docteur Bostock fait observer (2) qu'il n'est pas probable qu'on pût arriver à un tel résultat par ce moyen, c'est une erreur ; la teinte dorée, mentionnée par Pline, peut fort bien se produire par cet artifice, et nous ne voyons aucune difficulté à faire adhérer le fiel à la surface du métal.

On prétend que le mot allemand *galmei*, pour désigner le carbonate de zinc, et le mot anglais *calamine* dérivent de cadmie; s'il en est ainsi, on peut hardiment admettre que, la *cadmia* de Pline et des autres écrivains anciens contenait du zinc. Mais comme Pline applique ce mot à une espèce particulière de minerai de cuivre, différent du minerai appelé *chalcitis*, il se peut faire qu'à une époque reculée, on traitât une variété zincifère qui aurait déterminé la formation de la cadmie calaminaire, et que par suite, le nom générique de minerai de cuivre ait fini par s'appliquer au produit qui s'obtenait par la volatilisation.

L'orichalque des anciens a été le sujet de nombreuses dissertations, et l'on ne peut douter que cette substance métallique ne différât du cuivre et ne ressemblât quelquefois à l'or par son aspect. Quelques auteurs ont affirmé que tout *orichalcum* était un alliage de cuivre et de zinc ; il est beaucoup plus probable que le mot *orichalcum* comprend des alliages variés de cuivre et que le laiton était l'un de ceux-ci. Aujourd'hui encore les mots *laiton* et

(1) Lib. XXXIV, 20.
(2) Traduction de Pline publiée par Bohn, p. 189.

bronze sont indistinctement employés, l'un pour l'autre, par le public, par les écrivains et dans la conversation ordinaire, bien que s'appliquant à des alliages de cuivre essentiellement différents. On sait que le laiton est composé de cuivre et de zinc, tandis que le bronze est un alliage de cuivre et d'étain. Ainsi, les canons fabriqués avec du métal à canon (*gun metal*) qui est du bronze (*bronze*) sont appelés canons de laiton (*brass guns*). Les numismates appliquent de même le nom de laiton (*brass*) à des monnaies qui ne contiennent pas une parcelle de zinc, mais seulement du cuivre et de l'étain. On peut donc aisément imaginer la confusion qui devait régner chez les anciens, dans l'emploi des termes, et se figurer que l'orichalque, comme le mot moderne laiton, ait servi à désigner des alliages de compositions très-différentes.

Festus, qui a écrit, croit-on, entre les années 100 et 122, de J.-C. (1), semble indiquer clairement que l'orichalcum était du laiton, car il assure que la cadmie était une terre que l'on jetait sur le cuivre pour produire l'orichalcum (*cadmia, terra in qua æs conjicitur, ut fiat orichalcum* (2).

Ambroise, évêque de Milan, qui vivait au IV[e] siècle, a laissé une description sur la manière dont se préparait alors l'orichalque; il est permis d'en conclure que ce métal n'était pas autre chose que du laiton que l'on obtenait, assure-t-il, en exposant du cuivre fondu à l'action de certaines drogues et jusqu'à ce qu'il eût acquis la *couleur de l'or* (3). Primasius, évêque d'Adrumetum, en Afrique, dans le VI[e] siècle, et Isidore, évêque de Séville, dans le VII[e], ont donné une description semblable sur la couleur et le mode de préparation de l'orichalque; mais Beckmann fait remarquer que ces deux évêques ont bien pu s'être copiés (4). Dans la

(1) D'après le docteur Smith : — « Sextus Pompéius Festus vivait certainement après Martial qu'il cite, et avant Macrobe qui l'a cité. Martial vivait sous l'empereur Trajan, c'est-à-dire 122 après J.-C. Festus a donc vécu entre ces deux époques.

(2) Extrait des *Essais chimiques* de Watson, t. 4, p. 91.

(3) Cité de Watson, p. 94, *Æs namque in fornace quibusdam medicaminibus admixtis, tamdiu conflatur, usque dum colorem auri accipiat et dicitur aurichalcum.*

(4) Watson, t. 4, p. 94. Beckmann, t. 3, p. 69.

première partie du XI[e] siècle, Théophile, autrement dit, Rugerus le moine, décrivit en détail la fabrication du laiton avec de la calamine; c'est la même qui a toujours été pratiquée depuis (1).

De ce qui précède, on peut admettre sans conteste que les Romains connaissaient parfaitement la fabrication du laiton, et que parmi les différents alliages de cuivre qu'ils désignaient sous le nom générique d'orichalque, l'un d'eux, le plus estimé probablement, était l'alliage jaune de cuivre et de zinc, que nous appelons laiton. Les auteurs anciens qui ont écrit sur les procédés métallurgiques, semblent pour la plupart, n'avoir recueilli leurs renseignements que par ouï-dire; or, de tout temps, ainsi qu'aujourd'hui encore, les ouvriers en métaux affectant en général beaucoup de mystère dans leurs opérations, il n'est pas étonnant que les descriptions des procédés qui nous sont parvenus, soient, ou incomplètes ou plus ou moins obscures.

La calamine était autrefois assez abondante en Angleterre, pour être exportée comme lest. Il est prouvé que, vers le milieu du XVII[e] siècle, des fabriques de laiton furent établies dans le comté de Surrey, par un allemand nommé Démétrius, qui dépensa 150,000 francs et parvint à y réaliser de beaux bénéfices. Mais des marchands anglais et étrangers, jaloux de ses succès, se liguèrent contre lui, lui suscitèrent des procès, finirent par le ruiner et par l'obliger à abandonner ses usines, « ce qui occasionna au royaume un préjudice inappréciable (2). ».

Des fabriques de laiton s'élevèrent à Bristol vers 1702, et ensuite vers 1820 à Chealde, dans Staffordshire. Voici, d'après M. Keates, la liste des localités où cette fabrication s'exerçait:

Crawhole et *Keynshan*, près de Bristol; *Stoke,* près de Stone, Staffordshire; *Framilode,* Gloucestershire; *Greenfield,* Flintshire; *Macclesfield; Birmingham,* où furent bâties plusieurs usines dont

(1) *An Essay upon Various Arts.* Essai sur différents arts, en trois livres, par Théophile. Traduit avec notes par Robert Hendrie. John Murray, Londres, 1847 p. 311.
(2) *Some account of mines.* Heton, Londres, 1707, p. 154. Heton émet cette assertion d'après Pettus.

la dernière fut détruite il y a quatre ans; *Smethwick,* près de Birmingham; *White Rock Works,* près de Swansea; et ensuite dans le Glamorganshire, à *Llanelly,* où l'on ne produisait que les lingots de laiton.

PROPRIÉTÉS PHYSIQUES

Couleur. — Le zinc appartient à la classe des métaux blancs; il a une teinte gris-bleuâtre très-décidée.

Eclat. — La cassure fraîche d'un lingot de zinc présente des facettes très-brillantes, surtout quand le métal est dépourvu de fer. Le zinc est susceptible de prendre un beau poli.

Système de cristallisation. — Nöggerath a obtenu des cristaux de zinc pur ayant la forme de prismes hexagonaux très-réguliers. Plattner a également obtenu des cristaux semblables dans les cavités d'une grande masse de zinc de Belgique, lentement refroidi après la fusion (1). Nicklès assure que, par la distillation du zinc dans un courant d'hydrogène, il a recueilli des cristaux de zinc ayant la forme de dodécaèdres pentagones, mais comme ils n'ont pas été mesurés, l'assertion, quant à leur forme, n'est pas concluante (2). Le docteur Miller, de Cambridge, dit que les cristaux obtenus par sublimation, qu'il a reçus du docteur Hugo Müller, sont de forme rhomboïdale, et que d'autres cristaux qu'il s'est procurés et dont était tapissée une cavité formée dans une masse de zinc du commerce, fondue avec une petite quantité de plomb et qui s'était lentement refroidie, sont des prismes dont toutes les faces forment l'une avec l'autre des angles d'environ 70° 40′ et 109° 20′. Ces cristaux ont quelques autres faces trop imparfaites pour être mesurées d'une manière satisfaisante, de sorte que l'on ne peut affirmer si elles appartiennent à un système prismatique, oblique ou autre. Le professeur Cooke, du collége Harvard (Etats-Unis), décrit des échantillons présentant des cristaux octaèdres du

(1) *Berg. u. hütten. Zeit.* 1853, p. 14.
(2) *Annales de chimie et de physique.* 1848, 3. sér. t. 22, p. 37.

système cubique, et contenant 81,18 pour 100 de zinc et 18,82 d'arsenic (1). Le professeur Miller, qui a examiné ces cristaux, a ratifié l'assertion de leur forme. M. Cooke remarque que, la quantité d'arsenic contenue dans ces cristaux est beaucoup plus petite que celle exigée pour former aucun composé probable, défini; qu'on ne peut douter que ce métal n'y intervienne que comme impureté, et que les octaèdres sont un mélange isomorphe des deux éléments. La présence d'une certaine quantité d'impuretés semble favoriser la cristallisation métallique, et il est possible qu'elle soit, dans ce cas, la cause déterminante amenant pour ainsi dire une condition monométrique du zinc. Il semble même assez probable que la forme cristalline du zinc puisse être modifiée par la présence d'autres métaux que l'on peut considérer comme étrangers; mais nous avons besoin d'autres expériences pour établir que l'arsenic a le pouvoir de faire cristalliser le zinc sous la forme cubique. Quoique, d'après ces données le zinc paraisse être dimorphe, il faudrait cependant d'autres preuves pour formuler une conclusion sur ce sujet.

Dureté. — Le zinc est comparativement un métal mou, quoique beaucoup plus dur que l'étain; il graisse la lime.

Malléabilité et ductilité. — A la température ordinaire, un lingot de zinc ordinaire peut facilement se briser en morceaux. Il s'aplatit un peu sous le marteau et est beaucoup moins cassant que le bismuth et l'antimoine. A 200° C. le zinc est si cassant, qu'on peut aisément le réduire en poudre en le triturant, mais entre 100° C. et 150° C. il est suffisamment malléable pour être laminé en feuilles minces et étiré en fils déliés. La malléabilité du zinc dépend aussi, jusqu'à un certain degré, de la température à laquelle il a été fondu. Quand on le coule à une température qui se rapproche de son point de fusion, il est plus malléable que lorsqu'on le coule à une température plus élevée (2). Bolley assure que si le zinc pur est fondu à basse température, les acides agissent beau-

(1) *Journal américain des sciences et des arts.* 1861, t. 31.
(2) *Mentzel, Karsten's archiv.* 1829, t. 1, p. 417.



coup plus énergiquement sur lui que lorsqu'il est fondu à la chaleur presque rouge. Le zinc se durcit considérablement par le laminage, surtout s'il contient une quantité sensible de fer; mais cette dureté peut disparaître en le faisant recuire avec soin à une basse température. Ainsi que nous l'avons dit précédemment, des tôles de zinc malléables deviennent cassantes quand on les expose à une température approchant du point de fusion.

On a découvert, à une époque comparativement récente, qu'exposé à une chaleur modérée le zinc devient malléable, et, depuis lors, son laminage constitue une branche d'industrie d'une importance considérable. Le zinc laminé est maintenant employé dans une foule d'usages, tels que les toitures, les gouttières, les ustensiles domestiques, etc., tandis que dans les premiers temps, il n'était employé que dans les alliages avec le cuivre (1).

Cassure. — La cassure d'un lingot de zinc présente des facettes cristallines brillantes et nombreuses, très-distinctes, placées à des angles variés et plus ou moins feuilletées. On remarque une grande variété dans la cassure des différents échantillons de zinc du commerce; dans quelques-uns, elle est confusément cristalline, tandis que dans d'autres, elle présente des faces comparativement larges, unies et bien cristallisées. Bolley a démontré que la structure d'un lingot est singulièrement modifiée, par la température à laquelle il a été fondu. Quand le zinc pur n'a été porté qu'à la température de son point de fusion, et qu'on le laisse se refroidir lentement après sa solidification, sa cassure est à grain fin, tandis que si, pour le couler, on le chauffe presque au rouge, elle est toujours très-grenue. Lorsque le métal est coulé à la plus haute température, le refroidissement, soit qu'il se fasse lentement, soit d'une manière instantanée, comme quand on le laisse couler en filet dans de l'eau glacée, n'a que peu d'effet et la cassure

(1) En 1805, on a accordé à Charles Sylvestre et à Charles Hobson un brevet pour la transformation du métal appelé zinc, en fils et en vases. On doit faire le laminage et l'étirage à une température de 210°F. à 300°F. (90°C. à 148°C.). *Abrégé des brevets relatifs aux métaux et aux alliages.* 1861, p. 39.



sera toujours très-cristalline (1). Bolley fait observer que, si le zinc est *dimorphe*, il est possible que cette différence de structure dépende, dans les deux cas mentionnés, d'une différence dans la forme cristalline du métal.

Pesanteur spécifique. — Bolley a étudié ce sujet d'une manière très-satisfaisante ; il a prouvé que la variation qui a été observée dans la pesanteur spécifique du zinc, après fusion, est entièrement due à la quantité de petites cavités qui se rencontrent dans le métal.

Il arrive presque toujours, qu'une pièce de zinc, pesée entière, donne une pesanteur spécifique moindre que lorsqu'elle est divisée en morceaux ; Bolley a fréquemment découvert des petites cavités, aussi grandes qu'une tête d'épingle dans les cassures, du zinc coulé. Il n'a pu arriver aux résultats qu'il a obtenus, et qui sont presque concordants, qu'en pesant le métal brisé en petits fragments ; car il a trouvé que l'air adhérait d'une manière si tenace au zinc en limaille, qu'en le faisant bouillir ainsi dans l'eau, il s'en perdait par projection pendant l'ébullition. Le zinc sur lequel Bolley opéra, avait été coulé dans des lingotières en laiton laminé de 0m,05 à 0m,075 de large et à peu près 0m,125 de haut. Ces lingotières étaient inclinées, et, après y avoir versé le métal, on leur donnait une légère secousse. Quand on voulait refroidir le métal lentement, on les plaçait dans du sable chaud ; dans le cas contraire, on les entourait d'un mélange de neige et d'eau, après les avoir recouvertes à l'extérieur de feuilles d'étain et d'une couche de collodion pour les rendre imperméables. On ne prenait que la partie inférieure des lingots pour l'expérience, et le poids moyen de chaque pièce était de 10 grammes. On obtint les résultats ci-après, en pesant des morceaux de métal de plus en plus petits, jusqu'à n'avoir plus à la fin que des grains de la grosseur d'une lentille et jusqu'à ce que les poids trouvés dans

(1) *Zur Kenntnis der Molecularcigen-schaften des Zinks,* Von P. A Bolley. — *Ann. der chem. u. pharma.* 1855, t. 95, p. 294.

ces deux pesées successives s'accordassent bien l'un avec l'autre. On opérait à la température de 12° C.

Pesanteur spécifique du zinc coulé à une température voisine du point de fusion :

Refroidissement rapide. — Moyenne de sept observations.... 7.178
Extrêmes, 7.201 et 7.155.
Refroidissement lent. — Moyenne de huit observations...... 7.145
Extrêmes, 7.191 et 7.061.

Pesanteur spécifique du zinc coulé presque au rouge :

Refroidissement rapide. — Moyenne de huit observations..... 7.109
Extrêmes, 7.179 et 7.030.
Refroidissement lent. — Moyenne de six observations........ 7.120
Extrêmes, 7.171 et 7.030.

Matthiessen trouva que la pesanteur spécifique du zinc dégagé d'arsenic est de 7.148 à 15° C. Trois expériences furent faites sur du métal distillé, en refondant les pièces après chaque observation. Les résultats furent 7.144 à 15° 5, de 7.150 à 14° 4, et 7.149 à 15° (1). Selon Karsten, la pesanteur spécifique du zinc du commerce laminé est 7.1908, et après avoir été martelé et laminé, elle peut même s'élever à 7.2 ou 7.3.

Tenacité.— Berthier établit qu'un fil de zinc de 0m,002 se rompt sous un poids d'environ 12 kil. (2).

Chaleur spécifique. — 0.09555 entre 0°C. et 100°C., d'après Regnault.

Dilatation par la chaleur.—Le coefficient de dilatation linéaire entre 0° C. et 100° C. est égal à 0.000029412 (3), tandis que Kopp trouve que celle de la dilatation cubique est de 0.000089 (4). Suivant la première assertion, le zinc chauffé, de 0°C. à 100°C. augmente de $\frac{1}{340}$ en longueur.

Action de la chaleur. — Selon Person, le point de fusion du

(1) *Philos. Trans.* 1859, p. 163.
(2) *Tr. des Essais*, t. II, p. 563.
(3) Berthier, t. II, p. 563.
(4) *Liebig. u. Kopp, Jahresb*, 1851, p. 55.

zinc du commerce est de 434° C., et celui du zinc distillé de nouveau 433°,3 C. (1). Daniell établit que le point de fusion du zinc est de 412° C. Les premiers observateurs lui avaient assigné un point de fusion bien inférieur. Au rouge vif, le zinc se distille facilement.

PROPRIÉTÉS CHIMIQUES

Poids atomique. — 32.53 d'après Erdmann.

Action de l'oxygène. — A la température ordinaire, le zinc n'est pas attaqué par l'oxygène sec ; mais exposé à l'oxygène humide ou à l'air atmosphérique, sa surface se couvre d'une pellicule compacte, tenace et grise d'oxyde hydraté qui empêche l'oxydation du métal placé au-dessous de se poursuivre. Sous ce rapport, l'oxyde de zinc diffère beaucoup de la rouille, ou oxyde de fer, qui, loin d'arrêter, semble plutôt accélérer l'oxydation du métal. L'action combinée de l'oxygène humide et de l'acide carbonique convertit le zinc en carbonate hydraté. On a dit que le zinc n'était pas attaqué, quand il est exposé à l'air humide qui ne renferme pas d'acide carbonique, et tant qu'il n'est pas réellement mouillé (2).

Pettenkofer a trouvé que l'oxyde produit par l'action de l'air atmosphérique sur le zinc, est composé de $5ZNO + 4CO^2 + 8HO$; la toiture dont on avait analysé un échantillon, avait été exposée pendant vingt-sept ans aux intempéries du climat de Munich. Cet observateur assura que, pendant cette période, $8^{gr},381$ de zinc, par pied carré (bavarois), avaient été oxydés et que, presque la moitié de l'oxyde avait été enlevée par la pluie. De là il inféra qu'une feuille de zinc de $0^m,000125$ d'épaisseur, doit séjourner dans l'atmosphère de Munich 27 ans pour être rongée. Ainsi, sans tenir compte de l'oxydation de la surface inférieure que l'on peut réellement négliger, il faudrait, pour

(1) *Ann. de chim. et de phys.*, 1848, 3e sér., t. 24, p. 136.
(2) Bonsdorff, *Répertoire de chimie scient. et indust.* Paris, 1838, t. 4, p. 165.

qu'une toiture, faite avec des feuillés épaisses de 0m,0024, soit complétement usée, un espace de 1243 ans (1).

Quand le zinc est exposé à l'air, à la température de son point de fusion, ou à une température un peu plus élevée, sa surface se couvre promptement d'une petite pellicule grise qui se renouvelle à mesure qu'on l'enlève, de manière qu'en répétant l'agitation de la masse du métal on peut la convertir entièrement en une poudre grise. Berzélius regarde cette poudre comme un sous-oxyde de zinc défini; quelques autres chimistes pensent que c'est simplement un mélange d'oxyde de zinc et de métal finement divisé. Exposé à l'air, à une température sensiblement supérieure à son point de fusion, soit à 505° C., le zinc, d'après Daniell, prend feu et brûle avec une flamme vive d'un bleu pâle, en formant de l'oxyde de zinc; une partie de cet oxyde reste attachée à la surface du métal en combustion, et l'autre partie s'échappe dans l'atmosphère, sous la forme de flocons de neige, extrêmement légers, que l'on appelait autrefois *nil album* ou *lana philosophica*. Une fois que le métal est en ignition, il continue, après que le creuset dans lequel on a fait l'expérience est retiré du feu, à brûler avec dégagement de flamme, pourvu que l'oxyde fuligineux qui se forme soit constamment déplacé. Tout le métal peut ainsi être converti en oxyde. L'oxyde de zinc est pratiquement fixe, et les fumées qui s'élèvent dans l'air, proviennent de la combustion du métal volatilisé. La vapeur du zinc et son oxyde n'ont pas d'effets toxiques.

Oxyde de zinc. Formule ZnO. — D'abord connu sous les noms de *pompholyx*, *tutia*, et *fleurs de zinc.* On l'obtient d'ordinaire en poudre amorphe, blanche quand elle est froide, et jaune quand elle est chaude; la belle couleur jaune que prend cet oxyde en s'échappant des cheminées, s'observe dans les fourneaux où se fond le laiton. Pendant sa combustion, le zinc exhale une odeur particulière et caractéristique. Quelquefois l'oxyde de zinc forme un produit cristallisé en prisme hexagonal, appartenant au

(1) *Chem. Gaz.* 1857, p. 478.

système rhomboédrique. Berzélius assure qu'il est toujours jaune quand il est cristallisé à une haute température (1); mais, selon G. Rose, les cristaux d'oxyde pur sont parfaitement blancs (2).

L'opinion de Diesel est que l'oxyde pur de zinc peut être jaune ou blanc selon son mode d'agrégation, et que la variété jaune devient blanche, si elle est suffisamment exposée à une haute température (3); il est infusible *per se*. Berthier pense qu'il est fixe, et, Gmelin, qu'il est volatil à la chaleur blanche. On a fait, avec soin, l'expérience suivante pour déterminer laquelle de ces opinions était exacte (4). 10 grammes d'oxyde de zinc, préparés en brûlant le métal, furent mis dans un creuset de platine très-mince que l'on enferma dans un petit creuset d'argile de Stourbridge, chauffé pendant une heure et demie à la plus haute température blanche qu'il soit possible d'atteindre dans un petit moufle. Le creuset d'argile fut ramolli et s'affaissa; les particules d'oxyde s'agglomérèrent très-faiblement et la masse se pulvérisa entre les doigts sous la plus faible pression; la perte s'éléva à environ 3 1/2 pour 100. La couche extérieure d'oxyde en contact avec le platine était jaune, mais il resta blanc à l'intérieur. Il fut préparé ainsi, afin de démontrer qu'il était impossible qu'un corps étranger pût s'y trouver. Pour arriver à un résultat satisfaisant, il est nécessaire de chauffer l'oxyde dans une atmosphère qui ne soit absolument pas *réductrice*, ce qui ne peut se faire que dans un fourneau à moufle. L'expérience fut répétée exactement dans les mêmes conditions, sur 10 grammes de l'oxyde qui avait servi à la dernière expérience : la perte s'éleva à 0,608 pour 100. A la partie inférieure, l'oxyde avait une couleur jaune verdâtre et était beaucoup plus serré que partout ailleurs. La surface de la masse d'oxyde était jaune comme auparavant, et le platine en contact avec elle, paraissait

(1) *Tr. de Chimie* 1846, t. II, p. 611.
(2) *Das Krystallochemische Mineralsystem.* 1852, p. 65.
(3) *Liebig u. Kopp Jahresb.* 1851, p. 355.
(4) Nous désirons faire connaître de la manière la plus précise le concours que nous a prêté notre collègue M. R. Smith : et pour ne pas répéter aussi fréquemment son nom, nous nous bornerons simplement, pour abréger, à placer la lettre S à côté de l'expérience.

avoir été légèrement attaqué, car il était plus terne que la surface extérieure, qui avait gardé son brillant primitif.

L'oxyde de zinc insoluble dans l'eau, est soluble dans des solutions aqueuses de potasse, de soude, d'ammoniaque et de carbonate d'ammoniaque. Berthier prétend qu'il est insoluble, après calcination, dans de l'ammoniaque ou du carbonate d'ammoniaque, mais c'est une erreur. L'oxyde de zinc est une base puissante, il forme des combinaisons avec les terres alcalines et d'autres bases, et il a une grande affinité pour l'alumine. Quand, à une dissolution d'oxyde de zinc dans l'ammoniaque, on mêle une dissolution d'alumine dans la potasse, il se précipite un composé d'alumine et d'oxyde de zinc (1). Cet oxyde se combine avec l'eau, et la formule de l'hydrate est ZnO, HO : à la chaleur rouge, l'eau est entièrement expulsée. Humecté avec de l'azotate de cobalt et chauffé au chalumeau dans une flamme non réductrice, l'oxyde de zinc devient vert. Il est très-employé dans la peinture blanche et les couleurs de poterie. Le professeur Cooke, du collége Harvard (États-Unis), dit qu'en Amérique, l'oxyde de zinc est préparé, en réduisant le minerai dans des fours à réverbère d'une construction spéciale où brûle le zinc qui se vaporise dans un courant d'air forcé ; les produits de la combustion sont dirigés à l'intérieur de grandes chambres fermées avec des toiles à voiles mouillées ; les matières gazeuses, non condensables s'échappent à travers le tissu de la toile, et l'oxyde de zinc reste à l'intérieur (2).

Zinc chauffé avec des réactifs solides, très-oxydants.—Une violente déflagration se manifeste quand le zinc finement divisé est chauffé avec du nitre, du chlorate de potasse ou de l'acide arsenique ; il passe à l'état d'oxyde de zinc et dans ce dernier cas, il se dégage de l'arsenic métallique.

Action de l'eau sur le zinc. — A la température ordinaire, pourvu que l'air en soit exclu, l'eau n'a pas d'action sur le zinc ;

(1) Berzélius.
(2) L'emploi d'un tissu poreux ou fibreux, ou d'un vase perméable à l'air est a condition exigée d'un brevet accordé en 1850, N° 13,192.

mais si on mouille avec de l'eau de la limaille de zinc, et qu'on la laisse à l'air, la masse acquiert en peu de temps une couleur foncée, en augmentant de volume; le gaz hydrogène s'échappe avec une effervescence visible et le métal finit par se convertir en oxyde gris (1). A la chaleur rouge, le zinc décompose promptement la vapeur d'eau. Si l'expérience se fait dans un tube de porcelaine *fortement* chauffé, le zinc, au fur et à mesure qu'il se volatilise, se convertit en oxyde qui se dépose sur les parois du tube en petits cristaux brillants d'un éclat vitreux ; mais si le tube n'est pas *très-fortement* chauffé, les gouttes de métal se couvrent de très-jolis petits cristaux d'oxyde (2). Quand on fait bouillir une feuille de zinc dans l'eau purgée d'air par l'ébullition, l'hydrogène se développe très-lentement, juste au-dessous de 100° C.; et, en continuant l'expérience pendant une ou deux heures, l'action diminue. Ce fait a été étudié dans notre laboratoire par M. A. Dick. Le zinc avait été bien nettoyé avec du papier à l'émeri, et l'hydrogène fut recueilli dans une éprouvette.

Zinc chauffé avec du protoxyde de plomb. — On a fait l'expérience suivante (S.) :

		Quantité employée en grammes.	
Rapport du mélange.		Zinc en poudre fine.	Litharge.
Zn, 2PbO	=	10,36	72,55

Le mélange fut chauffé dans un creuset d'argile bien couvert, à une forte chaleur rouge, pendant trois quarts d'heure ; on recueillit un bouton de plomb malléable pesant 15^{gr},87, et une scorie brun foncé d'une apparence résineuse, imparfaitement fondue dans le centre et contenant des grenailles de métal. La proportion de plomb réduit fut à peu près la même que celle obtenue par Berthier dans une expérience semblable (3).

Zinc chauffé avec les carbonates alcalins fixes. — L'acide car-

(1) Berzelius, *Tr. de Ch.* t. II, p. 607.
(2) Regnault, *Ann. des Mines*. 3, s. t. XI, p. 16.
(3) *Tr. Ch.* t. I, p. 384.

bonique est décomposé, il se forme de l'oxyde de carbone et de l'oxyde de zinc.

Zinc chauffé avec les sulfates alcalins neutres, fixes. — L'acide sulfurique passe pour être décomposé, et il se forme de l'oxyde et du sulfure de zinc.

Zinc chauffé avec l'acide carbonique. (S.)—On fit passer de l'acide carbonique sec sur du zinc renfermé dans un tube de verre peu fusible, chauffé au rouge : l'oxyde carbonique produit abondamment, brûlait à l'extrémité du tube dont il s'échappait. On trouva déposés sur la surface supérieure du tube de petits cristaux de zinc, paraissant consister en une agglomération de cristaux semblables à ceux que M. Nicklès a décrits et qu'il a cru, à tort, être des *dodécaèdres* pentagonaux.

Réduction de l'oxyde de zinc par le charbon et l'oxyde de carbone. — L'oxyde est réduit à une forte chaleur rouge, par l'un ou l'autre de ces agents et, réciproquement, le zinc métallique à la chaleur rouge réduit l'acide carbonique en oxyde de carbone ; mais, autant qu'on le sache, jusqu'à ce jour du moins, il n'exerce aucune action sur l'oxyde de carbone à quelque température que ce soit, même la plus haute. Pour opérer une réduction parfaite par le charbon, il n'est pas nécessaire que l'oxyde de zinc et les matières charbonneuses soient intimement mélangées.

Dans l'industrie, l'oxyde de zinc est toujours, à un degré plus ou moins grand de pureté, le composé duquel on extrait directement le zinc, et la matière charbonneuse, charbon de bois, houille ou coke, est constamment employée comme l'agent de réduction. Fréquemment, l'oxyde et le réducteur sont en fragments grossiers, et *très-imparfaitement* mélangés ; le contact de ces deux matières est donc très-imparfait, et cependant la réduction est complète ; il est donc certain que l'oxyde de carbone joue un rôle actif dans l'opération. On opère dans de grands vases d'argile ; les vides formés entre les matières sont remplis d'air atmosphérique, dont l'oxygène se convertit rapidement en oxyde de carbone, par suite du grand excès de matière carbonacée. L'oxyde, qui n'est pas en contact

direct avec l'agent réducteur solide, est réduit par l'oxyde de carbone ; il se produit de l'acide carbonique, qui se convertit instantanément en oxyde de carbone au contact de la matière charbonneuse incandescente qui l'environne ; s'il en était autrement, la réduction de l'oxyde de zinc cesserait rapidement, car le zinc métallique à la température à laquelle il se produit, réduit l'acide carbonique en oxyde de carbone, en se transformant en oxyde de zinc. La quantité d'oxyde de carbone existant tout d'abord dans le vaisseau réducteur, agit comme véhicule et met le charbon en contact avec l'oxyde de zinc ; il passe continuellement de l'état d'acide carbonique à celui d'oxyde de carbone. Un courant d'oxyde de carbone et de vapeur de zinc continueront donc à s'échapper durant tout le cours de la réduction. S'il arrivait que du zinc réduit se trouvât oxydé de nouveau par l'acide carbonique, l'oxyde de zinc formé, très-léger et finement divisé, serait nécessairement mis en contact direct avec la matière charbonneuse incandescente qui le réduirait immédiatement.

Réduction de l'oxyde de zinc par l'hydrogène. — Expérience de A. Dick, dans notre laboratoire. On fit passer un courant d'hydrogène qui avait été soumis successivement à l'action de l'acide sulfurique, du chlorure de calcium et de l'hydrate de potasse en fragments, sur l'oxyde de zinc chauffé au rouge, dans un tube de verre peu fusible. L'oxyde sembla d'abord se volatiliser, on ne voyait qu'une petite quantité de zinc métallique ; mais en activant le courant de gaz à travers le tube, la réduction se fit rapidement. Cependant une petite quantité du zinc réduit s'oxyda évidemment de nouveau dans la vapeur d'eau formée, et fut entraînée à l'état de sublimé blanc. Le zinc métallique se condensa en petites gouttes dans la partie la plus froide du tube, et quoique ces gouttelettes dussent consister en zinc comparativement pur, elles furent dissoutes avec une vive effervescence par l'acide sulfurique dilué. M. H. Sainte-Claire Deville assure, que quand on expose 10 ou 15 grammes d'oxyde de zinc pur dans un tube de porcelaine, à l'action d'un faible courant d'hydrogène éga-

lement pur, à une très-haute température, il n'y a aucune réduction; l'oxyde de zinc se déplace seulement et se dépose dans d'autres parties du tube, en cristaux bien déterminés, quelquefois assez grands. Toutefois, en répétant l'opération dans les mêmes conditions et en recourant à un courant rapide d'hydrogène, la réduction a lieu et le zinc métallique apparaît dans le tube. En expliquant ces résultats, M. Sainte-Claire Deville ne tient aucun compte de ce qu'on appelle l'*action des masses*; il écrit : « Au moment où la va-
» peur d'eau et de zinc réagissent l'une sur l'autre pour reproduire
» l'oxyde de zinc et de l'hydrogène, ce gaz étant prédominant
» dans le mélange doit, en raison de sa masse, garantir une partie
» du métal de l'oxydation (1); ceci n'arrive jamais quand l'opération
» est conduite avec une lenteur suffisante. Mais tout est expliqué,
» en admettant que la variation dans la température change les
» affinités : ainsi, dans la partie du tube de porcelaine chauffée
» directement, le zinc en vapeur et l'eau peuvent exister en même
» temps; mais dans les parties moins chauffées, où le dépôt du
» zinc s'opère, les affinités changent, l'eau est décomposée et toute
» trace de zinc métallique disparaît. Ceci a lieu dans mes expé-
» riences; mais quand l'hydrogène passe avec rapidité, la zône
» du tube dans lequel s'opère l'action contraire, est traversée par le
» mélange des vapeurs avec une telle rapidité que le ralentisse-
» ment des matières empêche la réaction ultérieure. » En résumé il ressort de l'explication de M. H. Sainte-Claire Deville; qu'à une température donnée, l'hydrogène réduit l'oxyde de zinc, et qu'à une température inférieure, le zinc décompose l'eau. Désignons la plus haute température par a et la plus basse par b. Maintenant, si la masse n'exerce aucune action, comme M. H. Sainte-Claire Deville le suppose, il s'ensuivrait que à a, l'oxyde de zinc exposé à l'action d'une petite quantité d'hydrogène, mélangé avec une grande quantité de vapeur d'eau, sera réduit, et que à b, le zinc métallique décomposera la vapeur d'eau mélangée à une grande quantité

(1) *Annales de Ch. et Phys.* 1855, 3e sér. t. 43, p. 479.

d'hydrogène. Mais M. H. Sainte-Claire Deville n'a produit aucun fait expérimental pour démontrer que ces résultats sont amenés par les conditions supposées (*). Que l'action des masses ait été négligée dans ces phénomènes de réduction, cela nous paraît évident, ainsi qu'il résulte des expériences citées antérieurement, comme aussi du raisonnement si concluant de Gay Lussac sur l'action réductrice de l'oxyde de carbone. Quoiqu'il soit bien avéré que la température modifie les affinités, cependant il nous semble que les phénomènes de réduction, que ce savant croit provenir d'un changement d'affinité résultant d'un changement de température, s'expliquent parfaitement aussi par la différence dans les proportions relatives de l'hydrogène, de vapeur de zinc et de vapeur d'eau, résultant elles-mêmes dans les deux cas cités, de la différence dans la rapidité du courant d'hydrogène.

Soufre chauffé avec l'oxyde de zinc. — Il est reconnu qu'il se forme du sulfure de zinc avec dégagement d'acide sulfureux.

(*) L'auteur ne nous paraît pas s'être bien rendu compte de l'expérience de M. H. Sainte-Claire Deville ; l'action des masses n'a rien à faire ici, comme nous allons tâcher de le faire comprendre :

1. M. H. Sainte-Claire Deville, en faisant passer un courant d'hydrogène parfaitement pur et suffisamment lent sur de l'oxyde de zinc fortement chauffé, a obtenu une volatilisation apparente et complète de cet oxyde, sans produire trace de zinc métallique. Cette opération réussit toujours, pourvu que le courant d'hydrogène soit convenablement conduit. Cela vient de ce que le mélange gazeux de zinc métallique et de vapeur d'eau plus ou moins mêlé d'hydrogène, se change à une certaine température en oxyde de zinc et en hydrogène par une réaction inverse. De ce que l'on ne trouve pas trace de zinc dans cet oxyde, quand l'opération a été conduite convenablement, il résulte, selon M. H. Sainte-Claire Deville, que les masses n'influent pas sur le phénomène inverse. Car on peut toujours supposer que sur un point choisi dans l'appareil, au moment où presque tout l'oxyde de zinc s'est reformé, il y a une quantité considérable d'hydrogène par rapport à cet oxyde, proportion indéfiniment grande qui ne suffit pas pour donner lieu à la conservation de la moindre trace de zinc métallique. Donc la masse de l'hydrogène, très-grande par rapport à la masse de l'oxyde, ne suffit pas à la réduction de la plus petite quantité de celui-ci. — C'est ainsi que M. Sainte-Claire Deville entend que l'on ne peut faire intervenir dans l'explication de ce phénomène bizarre que la variation des températures et non la variation des masses.

2. Quand, maintenant, on fait passer un courant rapide d'hydrogène, il faut tenir compte, selon M. Sainte-Claire Deville, non pas de la masse gazeuse introduite dans l'appareil, mais de la vitesse avec laquelle il s'y meut. Cette vitesse détermine le passage rapide du mélange gazeux d'une partie de l'appareil qui est très-chaude, à une partie très-froide où une condensation subite met obstacle au développement d'une réaction inverse. — C'est ce qui arrive dans la production en grand, soit du zinc métallique, soit du sodium, auquel on peut appliquer les mêmes raisonnements, après avoir observé les mêmes phénomènes. (*Les Traducteurs*).



Fer chauffé avec l'oxyde de zinc. — A une haute température, le fer réduit l'oxyde et tout le zinc se volatilise.

Oxyde de zinc chauffé avec la silice. — On a cherché dans les expériences suivantes à produire directement des silicates de zinc ; on a en conséquence chauffé fortement des mélanges intimes d'oxyde de zinc et de sable fin d'Australie, d'une grande pureté.

Rapport de mélange.		Quantité en poids employée dans chaque essai. Oxyde de zinc.	Sable.
1. ZnO, SiO^3	=	200	230
2. $2ZnO, SiO^3$	=	240	138
3. $3ZnO, SiO^3$	=	240	92
4. $3ZnO, 2SiO^3$	=	180	138

Résultats. N° 1. — Ce mélange placé dans un creuset de Cornouailles, placé lui-même dans un moufle, a été exposé pendant cinq heures à une forte chaleur blanche ou à peu près. Le produit était fritté ; il fut pulvérisé et chauffé exactement dans les mêmes conditions que la première fois. Le second produit, quoique plus fortement fritté que le premier, n'était cependant pas fondu. N° 2. — Ce mélange fut chauffé exactement dans les mêmes conditions et pendant le même temps que le n° 1 ; le produit était fritté, mais pas autant que le n° 1. N° 3. — Le mélange fut encore chauffé dans les mêmes conditions et pendant le même temps que le n° 1 ; le produit était fritté, mais pas autant que le n° 1, mais plus que le n° 2. N° 4. — Ce mélange fut chauffé pendant trois heures et demie dans les mêmes conditions que le n° 1 ; le produit était légèrement fritté, mais s'égrenait facilement sous les doigts ; il était d'un blanc jaunâtre. On chauffa, pendant deux heures, une portion du centre de la matière frittée obtenue à la première des trois expériences précédentes, dans un creuset de platine mince, placé dans un fourneau à vent ; le creuset de platine fut déposé dans un creuset d'argile couvert, et défendu du contact des parois de ce creuset par des supports en fil de platine. La chaleur fut amenée au *blanc*, et les creusets d'argile furent ramollis et déformés. Des expériences semblables furent tentées dans le four De-

ville, où le platine fut fondu, sans doute parce qu'il avait été attaqué par le zinc réduit par les gaz de combustion. N° 1. — Pas de modification sensible. N° 2. — Produit fondu, légèrement poreux, opaque, translucide sur les bords; cassure vitreuse, brillante, blanche, avec une très-faible teinte jaune. N° 3. — Produit fondu, jaune verdâtre, plus translucide, mais, sous tous autres rapports, semblable au n° 2.

Du silicate hydraté de zinc natif presque pur, fut parfaitement fondu, après avoir été exposé dans un creuset de platine, dans les conditions énoncées plus haut; il donna une masse opaque, pierreuse, d'un gris verdâtre.

Chacun de ces produits, traité par l'acide chlorhydrique, donna de la silice gélatineuse; on avait donc, dans chacune de ces expériences, obtenu du silicate de zinc.

Lors de l'Exposition universelle de 1851, on exposa, dans le département français, des échantillons de verre incolore, composés de silice, d'oxyde de zinc et de bases terreuses ou alcalines.

Silicate de zinc chauffé avec le carbone. — On a fait les expériences suivantes (S.) : N° 1. — $1^{gr},295$ de silicate de zinc artificiel de la formule $3ZnO, SiO^3$, obtenu de la manière décrite plus haut furent mêlés, après avoir été réduits en poudre, avec $0^{gr},324$ de charbon de bois. Le mélange fut mis dans un petit creuset brasqué couvert, tel qu'il est d'usage dans la méthode suédoise, pour essayer les minerais de fer; ce creuset fut enfermé dans un autre creuset en plombagine couvert; on remplit l'espace vide entre les deux creusets de poudre d'anthracite, et on les exposa à la chaleur blanche pendant une heure. Le résidu de la cavité brasquée était très-léger, poreux et friable; il occupait le même volume que le premier mélange; l'acide chlorhydrique ne le rendit pas gélatineux. On le fondit avec un mélange de carbonate de potasse et de soude et ce produit analysé soigneusement ne décela aucune trace de zinc; il contenait cependant un peu d'oxyde de fer et du carbone. En supposant que l'oxyde de zinc ait été complétement réduit et le zinc volatilisé, le résidu de

silice n'aurait dû peser que 0gr,358, tandis qu'il pesait effectivement 0gr,408; la différence s'explique toutefois par l'oxyde de fer et le charbon contenus dans le résidu. — N° 2. 1gr,295 de silicate de zinc natif, à peu près pur, furent mélangés avec 0gr,324 de charbon de bois, et traités comme précédemment. Le résidu pesait 0gr,422, et après incinération 0gr,330; cette différence provenait de la combustion d'une petite quantité de charbon; l'acide chlorhydrique ne le rendit pas gélatineux et, en suivant le même mode d'analyse que pour le n° 1, on n'y découvrit aucunes traces de zinc. L'expérience répétée donna les mêmes résultats. — N° 3. 3gr,239 de silicate de zinc naturel réduit en fine poussière, furent chauffés exactement dans les mêmes conditions, dans un creuset brasqué, sans addition de charbon de bois; le résidu, poreux, légèrement scorifié à l'extérieur, pesait 0gr,893, et ne renfermait pas de zinc. — N° 4. 8gr,42 du même silicate, en *petits morceaux*, gros comme des lentilles, furent chauffés sans mélange de charbon, dans un creuset brasqué, dans des conditions pareilles aux précédentes; les débris qui restèrent étaient agglutinés sur les bords, pesaient 2gr,85 et contenaient du zinc. La conclusion à tirer de ces expériences est que l'oxyde de zinc, dans le silicate de zinc réduit en poudre fine, peut être complétement réduit quand il est exposé à une haute température dans un creuset brasqué, même sans être mélangé avec du charbon de bois.

Silicate de zinc chauffé avec de la chaux et du charbon de bois (S.). — On employa du silicate hydraté, des États-Unis. Après l'analyse, on le trouva presque pur; il ne renfermait qu'une trace légère de fer et de chaux. Un mélange intime de 5 grammes de silicate de zinc calciné, 5 grammes de chaux et 2 grammes de charbon de bois fut chauffé, à la plus haute température possible, dans un creuset brasqué et luté, mis pendant une heure, dans un fourneau d'essai à fer. Le résidu se gélatinisa par l'addition d'acide hydrochlorique et dégagea une petite quantité d'hydrogène sulfuré, mais on n'y trouva aucune trace de zinc.

Oxyde de zinc chauffé avec l'acide borique. — On a exécuté les expériences suivantes (S) :

Rapport du mélange.		Rapport en poids de chaque essai. Oxyde de zinc.	Acide borique fondu
1. ZnO, BO^3	=	200	175
2. $2ZnO, BO^3$	=	240	105
3. $3ZnO, BO^3$	=	240	70
3. $4ZnO, 2BO^3$	=	240	140

Les matières furent intimement mélangées et chauffées au rouge vif, dans un creuset de platine placé dans un moufle, pendant une demi-heure environ. La fusion fut parfaite dans toutes les expériences, et les produits complétement liquéfiés furent versés dans une lingotière découverte en fer.

Résultats. — 1. En se solidifiant, le produit donna un verre transparent, incolore, légèrement opalin à la surface extérieure, avec une cassure conchoïdale et non cristalline.

2. Quand le produit fut solidifié, il devint blanc vitreux, cristallin et translucide; la cassure présentait des lames larges et avait un bel éclat perlé.

3. Le produit solidifié était vitreux, d'un jaune pâle ; opaque en masse, mais translucide réduit en petits morceaux. La cassure présentait des facettes moins larges que le n° 2, et avait un éclat plus ou moins perlé.

4. On obtint un beau verre parfaitement transparent, incolore, sans traces de cristallisation.

L'addition d'une légère quantité d'acide borique rend le silicate tribasique de zinc tout à fait fusible (S.); en effet, un mélange d'oxyde de zinc ($2^{gr},40$), de sable fin ($0^{gr},69$), et d'acide borique fondu ($0^{gr},175$) ,soit 5,37 pour 100, représentant la formule

$$3\,(3\,ZnO,\,SiO^3) + 3\,ZnO,\,BO^3$$

renfermé dans un creuset de platine couvert, fut porté au rouge dans un moufle, et donna un produit fritté qui, chauffé ensuite à blanc pendant une demi-heure, se fondit complétement et se solidifia en une masse blanche, translucide, dont la cassure largement cristalline avait un éclat perlé ou plutôt adamantin.

Oxyde de zinc chauffé avec l'alumine (S.). — Un mélange intime d'un équivalent d'oxyde de zinc = 1gr,6 et de six équivalents d'alumine = 12 grammes, placé dans un creuset de platine, renfermé lui-même dans un creuset d'argile couvert et luté, fut chauffé pendant une demi-heure dans un fourneau Deville. Le creuset d'argile en se ramollissant s'était aplati ; le produit consistait en une masse compacte, grise, pierreuse, rayant le flint-glass.

Oxyde de zinc chauffé avec le protoxyde de plomb. — Chauffé avec huit fois son poids de litharge, l'oxyde de zinc donne un produit très-liquide cristallisant, comme la litharge, en très-petites lamelles opaques et d'un jaune très-clair. On n'obtient qu'un produit pâteux, lorsque la litharge ne représente que six ou sept fois le poids de l'oxyde de zinc (1).

Oxyde de zinc chauffé avec les carbonates alcalins fixes. — On obtient des produits fusibles, mais exigeant, pour se liquéfier complétement, une température élevée (50° du pyromètre Wedgwood); l'oxyde de zinc ne doit pas entrer pour plus de 20 pour 100 dans la composition du mélange. On obtient une masse homogène, cristalline, translucide et incolore (2).

Oxyde de zinc chauffé avec le cyanure de potassium. — Un mélange d'oxyde de zinc et de cyanure de potassium, ce dernier en grand excès, chauffé à l'aide d'un chalumeau à gaz, dans un tube de verre à bouteille fermé à un bout et effilé à l'autre, donne, quand il est fondu, un produit ayant la couleur jaune de l'oxyde de zinc ; il n'y a pas émission de vapeurs de zinc pendant l'opération (S.).

Sulfure de zinc. — Formule ZnS. Précipité par l'hydrogène sulfuré ou par des sulfures solubles, ce sel se présente sous la forme d'une poudre blanche amorphe, qui, chauffée en vase clos, abandonne de l'eau en prenant une couleur jaune pâle. Exposé à une forte chaleur blanche, à la température où le fer forgé fond facilement, il s'agglomère et devient cristallin ; on peut donc le considérer comme *pratiquement* infusible.

(1) Berthier, *Tr. des Essais*, t. I, p. 515.
(2) Berthier, *Tr. des Essais*, t II, p. 567.

Si on projette dans un creuset chauffé au rouge un mélange de zinc finement divisé et de soufre, la combinaison se produit avec incandescence, mais une partie du métal, protégé par une couche de sulfure infusible, reste inattaqué.

Exposé subitement à une température élevée, un mélange de tournure de zinc et de cinabre donne lieu à une explosion semblable à celle qui se produit quand on chauffe un mélange de nitre et de matières combustibles : il se forme du sulfure de zinc et le mercure réduit se volatilise. Si la température n'est pas assez élevée, la plus grande partie du cinabre se sublime.

Un mélange de zinc en limaille ou en grenailles, chauffé avec un polysulfure de potassium donne du sulfure de zinc, aussitôt que le sel entre en fusion; il se produit en même temps une violente déflagration.

La blende semblerait se volatiliser, quelque peu, à une haute température, sans toutefois entrer en fusion (S.) :

On mit dans un creuset d'argile de Stourbridge, 20 grammes de blende de Laxey, débarrassée de sa gangue et pulvérisée, puis on les porta à une très-haute température, pendant une heure et demie, dans un four Deville chauffé à l'anthracite. Le creuset renfermant la blende et ayant un couvercle s'ajustant bien, fut d'abord recouvert d'un creuset renversé, puis le tout fut renfermé dans un creuset de plombagine, recouvert lui-même d'un autre creuset renversé. La blende, fortement agglomérée en une seule masse, mais non fondue, avait perdu 4,5 pour 100 de son poids. Le creuset intérieur avait, dans sa partie supérieure et sous le couvercle, un enduit de matière foncée, cristalline, offrant un éclat quelque peu métallique : il n'existait aucune trace de cet enduit à l'intérieur du creuset superposé.

Du sulfure de zinc obtenu par la voie humide, et renfermé dans un creuset d'argile couvert, placé lui-même dans un creuset de plombagine soigneusement couvert et luté, fut porté, pendant une heure, à la plus haute température qu'on pût obtenir dans un fourneau d'essai à fer. On trouva, sur le bord du creuset intérieur et de

son couvercle, un cordon de matière cristalline, transparente, d'un beau brun, et dont l'éclat ressemblait à celui de la blende; au fond du creuset on remarquait une petite masse légèrement poreuse, parfaitement cristalline, d'un brun clair et ayant aussi l'éclat de la blende. Les parois avoisinant ce résidu cristallin, fortement attaquées, s'étaient fondues en un verre brun très-foncé : sur la paroi immédiatement supérieure se trouvaient de nombreux petits amas de cristaux ténus, bruns, brillants et transparents, dont quelques-uns semblaient être des prismes hexagonaux nettement définis, avec les sommets plans. Cette forme de cristallisation appartient à l'oxyde et non pas au sulfure de zinc. Cependant, d'après Breithaupt, l'oxyde et le sulfure de zinc relèvent du même système de cristallisation et le soi-disant oxysulfure de zinc, ce produit des hauts fourneaux, leur serait isomorphe (1).

Dans une autre expérience, on chauffa fortement de la blende de Laxey pulvérisée, dans un creuset d'argile ayant pour couvercle un morceau de brique réfractaire bien luté, le tout renfermé dans un creuset de plombagine couvert. La surface interne de la brique se colora en brun, et se couvrit de cristaux semblables à ceux dont on vient de parler, ils avaient légèrement pénétré la brique; on y voyait aussi de rares globules brun foncé, brillants, ayant l'aspect du verre. On n'a pas bien clairement établi les conditions dans lesquelles se forment les prismes hexagonaux.

La sublimation de la blende dans les hauts fourneaux a déjà été signalée.

Sulfure de zinc chauffé avec d'autres sulfures. — D'après Berthier, le sulfure de zinc se combinerait, difficilement il est vrai, avec presque tous les sulfures métalliques : ces combinaisons sont d'ailleurs peu fusibles. A une température de 60°, du pyromètre de Wedgwood, le mélanges ci-dessous se ramollissent et s'agglutinent, mais ne se liquéfient pas.

(1) Berzelius. *Jahres-Ber.* 1841, t. XX, p. 84.

	Parties en poids.			
Sulfure de zinc..............	1	1	1	1
Protosulfure de fer...........	1	»	1	»
Galène.....................	»	1	1	»
Sulfure d'antimoine..........	»	»	»	2

Le sulfure de zinc entre dans la composition d'un grand nombre de régules; il tend à en diminuer la fusibilité. Nous citerons, comme exemple, les *skumnas* qu'on produisait autrefois à Atvidaberg.

Sulfure de zinc chauffé au contact de l'air. — En grillant le sulfure de zinc, finement divisé, à une douce chaleur rouge, il se dégage de l'acide sulfureux et il se forme de l'oxyde et du sulfate de zinc : en élevant convenablement la température à la fin de l'opération, tout le sulfate est décomposé et il ne reste plus que de l'oxyde de zinc. A une chaleur rouge assez forte, le sulfate se décompose complétement, l'acide sulfurique se transforme en acide sulfureux et en oxygène, il ne s'échappe que très-peu d'acide fumant; le résidu consiste en oxyde de zinc léger, ne renfermant que des traces d'acide sulfurique. M. H. Sainte-Claire Deville a proposé l'emploi de ce sel, comme devant économiquement remplacer le peroxyde de manganèse, dans la préparation de l'oxygène (1).

On emploie maintenant de grandes quantités de blende dans la fabrication du zinc métallique, il est donc nécessaire de la transformer, autant que possible en oxyde, par le grillage. Mais, de tous les sulfures, les métallurgistes le savent de reste, le plus difficile à bien griller est le sulfure de zinc; il faut cependant reconnaître qu'il ne s'agglomère pas à la chaleur, et qu'on peut alors débuter, dans le grillage, par une température plus élevée qu'avec les autres sulfures (*).

Sulfure de zinc chauffé avec de l'oxyde de zinc. — D'après

(1) *Ann. de Chimie et de Phys.*, 1861, 3e sér., t. LXI, p. 123.

(*) A la condition, toutefois, qu'elle ne soit pas mouillée, comme il arrive quand elle est à l'état de schlichs, ce qui est le cas le plus fréquent lorsqu'elle parvient aux usines ; alors elle s'agglutine en noyaux plus ou moins gros, du volume d'une noisette à celui d'une noix, dont le grillage est, sinon impossible, du moins fort difficile, tout en ayant le soin de les broyer auparavant. (*Les Traducteurs.*)

Berthier, il n'y a pas décomposition, l'oxyde se combine en toutes proportions, en donnant des composés fusibles à une haute température. Une incrustation (*ofenbruch*) qui s'était formée dans une des usines de Freiberg, aurait été, d'après une analyse de Kersten, un oxysulfure de zinc, ZnO + 4 ZnS : cette formule est celle de la Voltzine. Ce produit, parfois jaune clair, exfolié, d'un éclat brillant, renfermait des prismes hexagonaux transparents de 12 à 18 millimètres de longueur. Berzélius observe, avec raison, que les chiffres de Kersten n'autorisent pas la formule donnée (1).

On se servit, dans les expériences dont nous allons parler, de creusets d'argile garnis de blende de Laxey (S.). Après les avoir remplis de blende pulvérisée fortement tassée, on les chauffait vigoureusement pendant une demi-heure, après avoir bien luté les couvercles.

1. Dans la blende qui s'était solidement agglutinée, on perçait une cavité ou l'on mettait 4 grammes d'oxyde de zinc qu'on couvrait de blende pulvérisée ; le creuset était alors renfermé dans un creuset de plombagine couvert, et on l'exposait, pendant une heure, à la chaleur blanche. Examiné lorsqu'il était complétement refroidi, on trouvait la cavité, remplie primitivement d'oxyde de zinc, complétement vide, la blende du fond fortement attaquée et l'argile du creuset colorée en bleu.

2. On tritura $1^{gr},295$ d'oxyde de zinc avec $4^{gr},66$ de blende de Laxey, dans le rapport ZnO : 3 ZnS ; on soumit ce mélange au même traitement que dans l'opération n° 1. On obtint un résidu poreux, léger, cristallin, ressemblant à la blende et pesant $3^{gr},886$. Admettant que, pendant la réaction, il y ait une libération de zinc métallique et un dégagement correspondant d'acide sulfureux représenté par l'équation suivante :

$$2ZnO + 6\ Zn\ S = Zn^3 + So^2 + 5\ Zn\ S.$$

le poids du résidu théorique correspondrait exactement à celui trouvé dans l'expérience.

(1) *Jahres-Ber.* 1831, t. X, p. 119.

3. Un mélange de 4gr,00 d'oxyde et de 4gr,80 de sulfure de zinc, soit ZnO : ZnS, traité comme dans l'opération n° 2, donna un résultat identique ; le résidu pesait 2gr,2 ; la théorie donne 2gr,4.

4. Un mélange de 4gr,00 d'oxyde et de 2gr,40 de sulfure de zinc, ou 2 ZnO + ZnS, traité comme dans les opérations précédentes, donna un résidu léger pesant 0gr,42, qui, chauffé avec l'ammoniaque, n'abandonna que des traces de zinc. Dans cet essai l'oxygène de l'oxyde représentait exactement la quantité de soufre du sulfure nécessaire à la transformation en acide sulfureux.

On observa dans toutes ces expériences, que les couvercles des creusets se tapissèrent, à l'intérieur, de petits cristaux brillants d'un brun plus ou moins foncé.

Ces résultats semblent prouver que, contrairement à l'opinion générale, l'oxyde et le sulfure de zinc soumis à de hautes températures, réagissent l'un sur l'autre de la même manière que l'oxyde et le sous-sulfure de cuivre à de basses températures. On a fait de nombreuses expériences dans des creusets d'argile, sans brasque de blende, mais on n'est arrivé à aucun résultat probant, parce que les creusets s'étaient toujours fortement corrodés.

Sulfure de zinc chauffé avec du charbon. — Quand on porte à la chaleur blanche du sulfure de zinc mélangé de charbon de bois ou simplement dans un creuset brasqué, il se forme du bisulfure de carbone et le zinc, décomposé sans doute, se volatilise complétement. Si on opère sur de la blende renfermant du fer, on obtient un résidu de sulfure de fer sans la moindre trace de zinc (S.).

Sulfure de zinc chauffé avec divers métaux.

Fer. (S.) — La réduction complète s'opère au rouge vif, avec volatilisation absolue du zinc et formation de sulfure de fer.

Étain. (S.) — un mélange de 9gr,60 de blende de Laxey pulvérisé et de 11gr,60 d'étain finement granulé, c'est-à-dire équivalent pour équivalent, fut porté au rouge vif clair, pendant une demi-heure. On obtint un bouton de métal couvert de régule ; ces deux

produits se séparaient facilement. Le bouton pesait 1gr,45; il était plus dur que l'étain et s'aplatissait toutefois considérablement sous le marteau, mais en se criquant sur les bords; il avait une cassure grenue-cristalline, presque la couleur de l'étain, et renfermait du zinc. Le régule, pesant 1gr,10, était dur, friable, offrant une cassure à grains fins et gris de fer. Il s'était volatilisé beaucoup de zinc et d'étain; le premier, sans doute, à l'état de sulfure. L'intérieur du creuset n'était pas attaqué, il n'y avait pas trace de pénétration. On répéta l'expérience en doublant les quantités premières; on prolongea seulement la durée de la chauffe, qui fut portée à trois quarts d'heure. Les résultats furent identiques; le bouton de métal pesait 1gr,65. On ne put détacher le régule du creuset.

Antimoine. (S.) — Un mélange de 14gr,4 de blende de Laxey et de 12gr,00 d'antimoine, soit trois équivalents de l'un pour un de l'autre, après avoir été trituré, fut exposé au rouge vif, pendant une demi-heure, dans un creuset d'argile couvert. On obtint une masse agglutinée, très-cohérente, pesant 24gr,5; la perte n'avait donc été que de 1gr,9. Ce culot se brisa facilement; il semblait consister en un mélange homogène de particules de blende et d'un métal bien fondu ressemblant à l'antimoine. Dans ses clivages, la cassure avait, sous la lumière incidente, un brillant éclat métallique. Toute la surface interne du creuset ainsi que celle du couvercle, était garnie de petites parcelles métalliques, partie globulaires et partie cristallines, parsemées, çà et là, de cristaux blancs, aciculaires, très-ténus. Une seconde expérience donna les mêmes résultats.

On peut en conclure que l'antimoine ne paraît pas réduire le sulfure de zinc, même à une haute température.

Plomb. (S.) — Un mélange de 19gr,2 de blende de Laxey pulvérisée et de 41gr,6 de plomb granulé fin, soit équivalent pour équivalent, fut exposé au rouge vif, pendant trois quarts d'heure, dans un creuset d'argile couvert. On obtint un produit imparfaitement fondu, caverneux, dur, friable, à larges cristaux, gris de plomb foncé, avec un éclat métallique. Il ne renfermait aucune trace de plomb métallique; l'intérieur du creuset avait été fortement attaqué et s'é-

tait transformé, en se fondant, en une substance brune et poreuse. Le dessous et les bords du couvercle étaient couverts d'un enduit métallique dont la cassure ressemblait à celle de la galène.

Cuivre. — On fit deux expériences.

Proportions du mélange.	Poids employés.	
	Blende de Laxey.	Cuivre en poudre
1. Zn S + 2 Cu	4gr.8	6gr.4
2. Zn S + 4 Cu	4 8	12 8

Ces mélanges furent exposés au rouge vif, pendant une demi-heure, dans des creusets couverts.

1. On obtint un bouton de métal couvert de régule; il avait l'aspect et la couleur du cuivre, et pesait 1gr,5. Le régule, qui ressemblait au sous-sulfure de cuivre, pesait 6gr,7. L'intérieur du creuset et le dessous du couvercle étaient parsemés de nombreux petits globules, ayant l'aspect du régule.

2. Le bouton de métal avait la couleur et la cassure du laiton jaune, il pesait 8gr,5. Le régule ressemblait au sous-sulfure de cuivre; son poids était 7gr,1 ; le cuivre réduit donc le sulfure de zinc à une haute température. La proportion du zinc, allié au cuivre, variera en raison de l'élévation de la température et de la durée de l'expérience.

Sulfure de zinc chauffé avec l'hydrogène. — D'après Berthier, le zinc chauffé dans une atmosphère d'hydrogène n'est point attaqué (1).

Sulfure de zinc chauffé avec de la vapeur d'eau. — Voici les résultats obtenus par M. Regnault : chauffée dans un tube de verre, où l'on fait passer un courant de vapeur d'eau, la blende laisse d'abord dégager une petite quantité d'hydrogène sulfuré, mais, prolongée pendant deux heures, l'expérience change à peine l'aspect du minerai.

La décomposition se produit beaucoup mieux, en chauffant fortement dans un tube de porcelaine; la blende se désulfure presque

(1) *Tr. des Essais*, t. II, p. 599.

complétement, et l'oxyde de zinc se dépose en masses soyeuses, vers l'extrémité par où s'échappe la vapeur (1).

Sulfure de zinc chauffé avec de l'acide carbonique. (S.) — On fit passer un courant de gaz acide carbonique sur des fragments de blende de la grosseur d'un pois, renfermés dans un tube de porcelaine chauffé au rouge. L'expérience fut continuée pendant deux heures; le gaz recueilli sous le mercure était complétement absorbé par la potasse. Il n'y avait donc pas eu de réduction; peut-être se produirait-elle à une température plus élevée.

Sulfure de zinc chauffé avec du protoxyde de cuivre. (S.) — Les mélanges furent portés pendant une demi-heure à une forte chaleur rouge dans des creusets d'argile couverts.

Proportions du mélange.	Poids employés.	
	Blende de Laxey.	Protoxyde de cuivre.
1. ZnS + 2 CuO	12gr 0	20gr 0
2. ZnS + 3 CuO	14 4	36 0

1. On obtint un bouton de métal et du régule recouvert d'une couronne de scorie vitreuse d'un brun noirâtre; la partie du creuset en contact avec la scorie était corrodée. Le métal ressemblait au cuivre, sa cassure était terne, son poids de 7gr,00. Le régule pesait 10gr,6; il avait l'aspect du sous-sulfure de cuivre, une couleur gris bleuâtre et la cassure à grain fin; il se détachait facilement du métal et offrait du cuivre en mousse à la surface.

2. Mêmes résultats que dans l'expérience n° 1; poids du métal, 20gr,1, poids du régule, 3gr,0.

Sulfure de zinc chauffé avec du protoxyde de plomb. — Les éléments constitutifs du sulfure s'oxydent, il y a dégagement d'acide sulfureux et production d'oxyde de zinc et de plomb métallique. D'après Berthier, il faut que le sulfure de zinc soit mélangé à vingt-cinq fois, au moins, son poids de litharge, pour que l'oxyde de zinc produit se dissolve complétement dans l'excès de litharge; on obtient alors une scorie vitreuse, d'un brun résineux avec des teintes

(1) *Ann. des Mines*, 3e sér. t. XI, p. 46.

olivâtres, translucide sur les bords. Il y a réduction de 28 pour 100 de plomb pur. Berthier ayant soumis à une forte chaleur 24^{gr},08 de blende et 55^{gr},78 de litharge, soit un équivalent de l'un pour deux équivalents de l'autre, recueillit 29^{gr},2 de plomb aigre, d'un gris noir, contenant 1,8 pour 100 de soufre, et 0,8 pour 100 de zinc et de fer. Le bouton de plomb était recouvert d'une matière noirâtre quelque peu métallique, participant, à la fois, du régule et de la scorie ; c'était un composé de sulfures et d'oxydes de plomb et de zinc (1).

Sulfure de zinc chauffé avec le peroxyde de manganèse. — D'après Berthier, la décomposition a lieu à la chaleur blanche, avec formation d'acide sulfureux, d'oxyde de zinc et de protoxyde de manganèse. Les expériences que nous avons tentées à ce sujet, ont manqué, par suite de la corrosion des creusets.

Sulfure de zinc chauffé avec du nitre ou *du nitrate de soude*. L'action est très-énergique ; les éléments du sulfure s'oxydent ; il y a formation d'oxyde de zinc et d'acide sulfurique ; ce dernier se combine avec la base alcaline.

Sulfure de zinc chauffé avec le carbonate de potasse ou *de soude*. D'après Berthier, la réaction a lieu au rouge ; il y a effervescence, mais il ne se dégage pas de zinc métallique : le produit est bien fondu, homogène, opaque, et légèrement brun. Quand on chauffe un équivalent de carbonate de soude avec un équivalent de sulfure de zinc, le produit renferme de l'oxyde de zinc, du sulfure de zinc et du sulfure de sodium ; il n'y a pas d'acide sulfurique, mais le sulfure de sodium renfermant plus de soufre que le monosulfure, il y a lieu de croire qu'une partie du zinc s'est oxydée aux dépens de l'acide carbonique du carbonate alcalin, en formant de l'oxyde de carbone. Si l'on répète la même expérience avec addition de charbon de bois, il ne se produit pas d'oxyde de zinc ; mais il se volatilise une proportion équivalente de zinc métallique (2).

Sulfure de zinc chauffé avec la chaux. — D'après Berthier, la

(1) *Tr. des Essais*, t. II, p. 403.
(2) *Tr. des Essais*, t. II, p. 150.

chaux décompose le sulfure de zinc, mais seulement en présence du charbon ; le zinc se volatilise d'autant plus abondamment que la température est plus élevée. Il exposa, dans un creuset brasqué, un mélange d'un équivalent = 6gr,03 de sulfure de zinc et d'un équivalent = 6gr,32 de carbonate de chaux, à une température très-élevée, 150° du pyromètre de Wedgwood. Plus des 5/6 du zinc se volatilisèrent ; il resta un bouton spongieux, friable, à grain cristallin et d'un blanc légèrement jaunâtre : il ne pesait que 4gr,60 et renfermait très-peu de zinc (1). Par suite de la présence du carbone qui réduit, on le sait, le sulfure de zinc à une température élevée, cette expérience, en ce qui concerne l'action de la chaux, n'est pas très-concluante.

M. Smith fit un mélange intime à poids égal de 3gr,5 de chaux et de blende de Laxey très-pure et contenant 66 pour 100 de zinc. Il le plaça dans un creuset de chaux avec un couvercle pareillement en chaux, et renferma le tout dans un creuset en plombagine couvert, après avoir rempli l'espace vide, de chaux en morceaux. On porta le mélange à la plus haute température possible d'un fourneau d'essai à fer. Au fond du creuset de chaux on trouva un petit bouton très-poreux, imparfaitement fondu et d'un brun clair ; il était plus ou moins isolé, mais adhérait fortement à la chaux par sa base ; son poids était de 2gr,7. Un lavage à l'eau bouillante lui fit abandonner un peu de sulfure soluble ; dissous dans l'acide chlorhydrique, il dégagea de l'hydrogène sulfuré : la solution renfermait un peu de zinc. La chaux s'était colorée en gris au contact du culot, par pénétration, sans doute : le creuset et les fragments de chaux s'étaient colorés en noir par des infiltrations du dehors.

Zinc et carbone. Le zinc du commerce renferme, dit-on, toujours du carbone combiné ; MM. Eliot et Storer ont tout dernièrement étudié la question avec beaucoup d'attention. Nombre d'échantillons n'ont jamais décelé, d'une manière positive, même des traces de carbone ; d'autres n'en ont montré que des quantités infinitésimales ;

(1) *Tr. des Essais*, t. II, p. 570.

et pourtant ces savants opéraient sur les résidus considérables que laissaient 30 à 40 grammes de métal dissous dans les acides. Suivant Berzélius, on obtient un carbure de zinc en chauffant le cyanure de zinc en vases clos (1).

Zinc et *phosphore.* — Leur combinaison se produit quand on projette du phosphore sur du zinc en fusion. D'après H. Rose, en chauffant, dans une cornue de verre lutée, deux parties de zinc et une partie de phosphore, on obtient un sublimé d'un blanc d'argent, d'un vif éclat métallique, dont la cassure est vitreuse. Le zinc contenant du phosphore a, dit-on, l'éclat et la couleur du plomb; il est quelque peu malléable, exhale, quand on le lime, l'odeur du phosphore et est presque aussi fusible que le métal pur. Nous avons trouvé, qu'en chauffant après mélange intime, un poids égal de phosphore amorphe pulvérisé et de zinc finement divisé, la combinaison se produit sans lumière; le produit présente une masse de particules agglomérées d'un gris foncé et ne fond pas au rouge; traité par l'acide chlorhydrique, il dégage de l'hydrogène phosphoré qui ne s'enflamme pas spontanément à l'air; si l'on respire au dessus, il dégage l'odeur particulière à ce gaz sous le chalumeau, il s'enflamme, et brûle comme de l'amadou. Si on le chauffe dans un creuset d'argile, celui-ci se colore, de part en part, en gris.

Le phosphore paraît influer d'une manière très-marquée sur la fusibilité du zinc.

En 1848, M. A. Parkes prit un brevet dans lequel, entre autres choses, il réservait l'emploi du phosphore appliqué au zinc et à ses alliages (2). Il n'est pas à notre connaissance que ce brevet ait été exploité.

Traité par le phosphore, le zinc augmente, dit-on, d'éclat; il est possible qu'on parvienne à ce résultat, en éliminant le fer à l'état de phosphure.

Zinc et *arsenic.* — La combinaison se produit directement à

(1) *Tr. des Essais*, t. II, p. 616.
(2) A. D. 1848, Nov. 11. N° 12325.



une chaleur modérée. Les auteurs ne sont pas d'accord sur le point de fusion de ces alliages.

D'après Berthier, en chauffant, dans une cornue de porcelaine, parties égales d'arsenic et de zinc métallique, on obtient un alliage gris, friable, à cassure grenue et *fusible à blanc* (1). Nous avons répété cette expérience, en triturant quatre équivalents de zinc ($13^{gr},20$), avec un équivalent d'arsenic, ($7^{gr},5$), que nous avons chauffés dans un tube en verre fermé à un bout; à une température sensiblement inférieure au rouge, la combinaison s'est effectuée avec une lueur rouge. Le produit qui avait pris la forme du tube présentait une surface brillante dans les parties en contact avec le verre; il avait assez de cohésion, mais se rompait sous le marteau : la cassure, *sui generis*, était d'un gris foncé, à petits pores, à grains irréguliers; les particules semblaient agglomérées par une fusion incomplète. Une portion du produit chauffé au rouge pendant un certain temps, dans un creuset ouvert, ne se modifia point; porté de nouveau, pendant une demi-heure, à une forte chaleur rouge, le résultat fut le même; la cassure était peut-être devenue un peu plus poreuse. Au rouge vif, cet alliage, s'il est composé de zinc pur, peut se volatiliser complétement, sans paraître toutefois entrer en fusion. On répéta l'expérience avec un mélange de zinc renfermant 10 pour 100 d'arsenic; la combinaison se produisit sans lueur sensible; le produit fut absolement identique, sauf qu'il était plus cohérent, et cédait un peu mieux sous le marteau; il ne s'était pas fondu.

Le zinc en état de fusion absorbe facilement l'arsenic, et devient plus solide et moins fusible, en raison de l'arsenic absorbé.

Traité par l'acide chlorhydrique ou par l'acide sulfurique dilué, le zinc renfermant de l'arsenic dégage de l'hydrogène arsénié. C'est un poison mortel quand on le respire; on ne saurait donc trop répéter que, de tous les composés d'arsenic, l'hydrogène arsénié est un des plus perfides et des plus dangereux.

(1) *Tr. des Essais*, t. II, p. 572.

MINERAIS DE ZINC

1. *Minerai rouge* ou *oxyde de zinc*. — Ce minerai, essentiellement composé d'oxyde de zinc, doit sa coloration à la présence accidentelle d'une petite quantité d'oxyde de manganèse, assez variable, de la formule MnO^2; l'analyse a donné, jusqu'à 12 pour 100 de cette substance pour certains échantillons; tandis que d'autres n'en décelaient que des traces. Ce minerai s'exploite dans l'État de New-Jersey (États-Unis) où des usines considérables se sont récemment construites pour le réduire. Exposé à l'air, il se change à la surface en carbonate pulvérulent; il contient des traces sensibles d'arsenic (1).

2. *Carbonate de zinc* ou *calamine*, ZnO, CO^2. — Pur, il contient 52,02 pour 100 de zinc. Des calamines cristallisées provenant de différentes localités, sont assez souvent mélangées de carbonate de chaux, de magnésie, de protoxyde de fer, de manganèse, de plomb, de cuivre et de cadmium. A l'état naturel, la pureté de la calamine est très-variable; elle est ordinairement mélangée avec du sesquioxyde de fer, du carbonate de chaux, du sulfate de baryte, de l'argile et du silicate de zinc hydraté. Il ne paraît pas qu'on ait assez recherché la quantité de cadmium contenue dans les différentes espèces de calamines. D'après l'analyse ci-dessous de M. Long, la calamine de Wiesloch, dans le duché de Bade, contiendrait un peu plus de 2 pour 100 de cadmium (2) :

Carbonate de zinc	89.97
— cadmium	3.36
— chaux	2.43
— magnésie	0.32
— protoxyde de fer	0.37
Oxyde de zinc	2.06
Eau	0.35
Résidu	0.45
	99.51

(1) *Sur les impuretés du zinc du commerce, etc.*, par Ch. W. Eliot et Frank H. Storer. — *Mémoires de l'Acad. américaine des sciences et des arts*, nouv. sér., t. VIII, 1860.

(2) Leonhard *Jahrb.*, 1858. Rammelsberg, *Handb. der mineralchemie*. p. 1019. 1860.

M. Riegel n'a fait nulle mention du cadmium dans les cinq analyses de cette calamine qu'il a publiées antérieurement (1).

La calamine se rencontre dans les terrains devoniens, carbonifères et oolithiques sous forme de filons, de couches, de vastes dépôts, ou de poches. Il paraît qu'en Angleterre, dans le Somersetshire, le Derbyshire et le Cumberland, on en a extrait autrefois des quantités considérables qui, ainsi qu'on l'a déjà dit, s'exportaient comme lest. La statistique de 1859 porte à 285 tonnes de calamine l'extraction du Royaume-Uni, savoir : 248 tonnes pour le Cumberland et 37 pour l'Irlande (2).

Vers la fin du siècle dernier, l'extraction de la calamine s'élevait, dans le Derbyshire seul, à près de 1,500 tonnes; elle se vendait brute, 50 fr. par tonne, ou environ 157fr,50 une fois complétement préparée. A la même époque, la calamine bien triée, des monts Mendip, dans le Somersetshire, valait 200 fr. la tonne (3). On rencontre sur le continent, des gisements nombreux et bien connus de calamine, parmi lesquels on peut particulièrement citer, en Belgique, ceux des environs de Liége, dans la vallée de la Meuse; celui de Moresnet, dans le Limbourg belge; ceux de la Silésie, en Prusse; et de la Carinthie dans la monarchie Autrichienne, où l'extraction du zinc est déjà ancienne. Des gisements de calamine considérables et d'une grande importance ont été découverts récemment dans le nord-ouest de l'Espagne, dans les Asturies, aux environs de Santander et dans la Biscaye, et de même dans les provinces méridionales d'Almeira, de Grenade, de Malaga et à Cazella en Andalousie (4).

3. *Silicate hydraté de zinc* ou *Calamine électrique*, 2 (3ZnO, SiO) + 3HO. — Dans quelques ouvrages de minéralogie, ce minerai est désigné sous le même nom que la calamine ordinaire, ou

(1) Bischof, *Lehrb. der chem. u. phys. geol.*, 1855, t. II, p. 1883.
(2) *Min. statist. of the Géol. of Great Britain*, 1860, p. 48.
(3) Watson, *Chem. Essays*, 1786. t. IV, p. 8.
(4) M. E. Petitgand avait signalé la plupart des gîtes calaminaires du midi de l'Espagne, dès l'année 1850.

comme carbonate de zinc, ce qui peut produire une confusion. Ainsi, dans la *Minéralogie* de Phillips, éditée par Brooke et Miller, on lui donne le nom de Smithsonite, tandis que dans le Traité de Dana, le même nom est appliqué au carbonate. Le silicate de zinc se trouve généralement, si pas toujours, mélangé en plus ou moins grande quantité, avec le carbonate de zinc. Dès l'année 1859, on a commencé aux États-Unis, à employer ce minerai, dans la fabrication, et le métal qu'on en retirait était regardé comme plus pur que les meilleurs zincs de Silésie et de Belgique.

4. *Sulfure de zinc*, *Blende* ou *fausse galène*, ZnS. — Pur, ce minerai renferme 67,03 pour 100 de zinc; il décrépite fortement au feu. La blende pure est une rareté minéralogique; la variété blanche et incolore de New-Jersey (États-Unis), a été analysée par T.-H. Henry; elle est tout à fait pure, ne renfermant que quelques traces de cadmium; sa densité est 4,063 (1). La blende contient presque toujours une quantité considérable de sulfure de fer; dans les seize analyses de blende de différentes localités que donne Rammelsberg, il en est treize, dans lesquelles la proportion varie de 1,18 à 18,1 pour 100 (2). Le cuivre se trouve quelquefois dans la blende; mais elle en renferme toujours moins de 1 pour 100. Le cadmium est un des éléments constitutifs fréquents, pour ne pas dire absolus de la blende; et il est probable que dans beaucoup d'analyses on a négligé de constater sa présence. Dans la blende de Przibram, en Bohême (3), on a trouvé 1,78 pour 100 de cadmium et dans celle d'Eaton (4), New-Hampshire (États-Unis), 3,2 pour 100. La blende de la mine *King William*, à Clausthal, dans le Hartz contient, suivant Kuhlemann, 0,63 pour 100 d'antimoine, 0,79 de cadmium, 0,13 de cuivre et 1,18 de fer (5). Ce minéral est très-souvent associé à la galène, aux pyrites de fer et de cuivre dont il faut toujours le *débarrasser* aussi

(1) *Phil. mag.*, 1851. 4e sér., t. I, p. 23.
(2) *Handb. der mineralchem*, 1860.
(3) Löwe. Rammelsberg. *Op. cit.*
(4) Jackson, *Dana*, 1854, p. 45.
(5) Liebig u. Kopp. *Jahresb.*, 1856, p. 832.

complétement que possible; il est accidentellement argentifère, et quelquefois assez pour que l'extraction de l'argent en soit avantageuse. Plattner dit qu'on y observe quelquefois des traces d'étain et de manganèse (1).

La blende se rencontre abondamment en Europe. En 1859, la Grande-Bretagne en a produit environ treize mille tonnes, ainsi réparties (2) :

Pays de Galles.............. .	5.500	tonnes.
Ile de Man, à Laxey.......... ..	2.500	—
Cornouailles..................	2.400	—
Derbyshire....................	1.500	—
Devonshire et Irlande..........	1.100	—
Total égal........	13.000	tonnes (*)

On peut en tirer de la Suède d'énormes quantités; mais elle est impure et nécessite une préparation coûteuse. Les vastes gisements qu'y possède la Compagnie de la Vieille-Montagne sont dans ce cas. Le prix de la blende a énormément augmenté: elle valait habituellement il y a quelques années, de 28fr.75 à 32fr.50 la tonne, tandis que maintenant on la paye de 105 à 115 fr., et même davantage(3).

Blende est un mot allemand qui dérive du verbe *blenden* (aveugler, éblouir); on a appelé ainsi ce sulfure à cause de son aspect et de son éclat métalliques. Watson raconte que, de son temps, les mineurs parvenaient quelquefois à vendre la blende pour du minerai de plomb à des fondeurs inexpérimentés (4). Il serait assez difficile de trouver aujourd'hui un fondeur assez ignorant pour se laisser tromper aussi bénévolement.

(1) *Die Probirkunst*, Leipzig, 1853, p. 33.
(2) *Min. statist.*, 1860, p. 48.
(3) Renseignements de M. A. Grill.
(4) *Essais*, t. IV, p. 5.
(*) La production croissante du zinc en Angleterre a donné ces dernières années beaucoup plus d'importance à l'exploitation des blendes et des calamines d'Irlande. D'après la statistique minérale (1865) du Royaume-Uni, que Sir Robert Hunt vient de faire paraître, les mines du Cornouailles, du pays de Galles, de l'île de Man, du Derbyshire, du Cumberland, ont produit tout près de 18,000 tonnes de blende. Les mines *Silver Mines*, en Irlande, ont seules fourni 3,900 tonnes de calamine. Le moment n'est peut-être pas éloigné où l'Angleterre, qui aborde cette nouvelle industrie, obligera les usines du Continent à compter avec elle. Déjà, à l'exemple de la Vieille-Montagne, elle commence à importer des minerais étrangers. *(Les Traducteurs.)*

PROCÉDÉS D'EXTRACTION DU ZINC

MÉTHODE ANGLAISE

La réduction s'opère dans de grands creusets fermés dans le haut, et ayant, au fond, une ouverture à travers laquelle la vapeur de zinc passe dans un récipient inférieur, où elle se condense et se rassemble. On chauffe plusieurs de ces creusets, à la fois, dans un fourneau tout à fait semblable aux fours circulaires des verreries. Quoique ce procédé soit généralement connu sous le nom de procédé anglais, on ne peut pourtant pas affirmer que ce soit une invention anglaise. Nous le décrirons tel que nous l'avons vu employer près de Swansea en 1848 et près de Neath en 1859 dans le traitement de la blende. Les gravures, ci-jointes, ont été exécutées sur les croquis et d'après les dimensions que nous avons relevées nous-même, à cette époque.

Grillage de la blende. — Lorsque le minerai n'est pas apporté aux usines suffisamment divisé, on l'écrase sous des meules en fer, de façon à ce qu'il passe à travers un crible percé de deux à quatre trous par centimètre carré (5 à 6 par pouce ang.), on le lave ensuite pour en séparer les matières terreuses.

Le grillage s'opère dans un four à sole plate dont la structure n'offre rien de particulier.

Chaque charge de 800 kilogrammes est grillée vingt-quatre heures durant, en consommant environ deux tonnes de charbon. Il est nécessaire de bien retourner, de temps à autre, la matière. Le minerai perd, au grillage, environ 20 pour 100 ; mais ce chiffre varie nécessairement suivant la nature du minerai.

On était parvenu, il y a quelques années, près de Swansea, dans une usine où le procédé anglais était en vigueur, à chauffer avantageusement des fours de grillage à double sole superposée, en utilisant la chaleur perdue des fours de réduction.

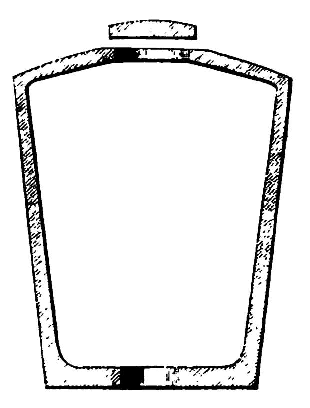
Chaque sole avait 3 mètres de longueur sur 1^{m},80 de largeur; le

minerai, de la sole supérieure, passait par une ouverture, à la sole inférieure. On étalait une charge de 250 kil. sur la sole supérieure ; là, on la chauffait au rouge pendant douze heures, puis on la faisait tomber sur la sole inférieure, où recevant directement la flamme du foyer, elle restait exposée pendant le même laps de temps, à une chaleur beaucoup plus intense. La flamme passait ensuite à la sole supérieure.

Creusets et condenseurs. — La figure 45, dont l'échelle est double de celle des figures 47 et 48, représente une section verticale passant par le milieu d'un creuset.

La charge est introduite par une ouverture circulaire placée au sommet de la section horizontale ; ses bords extérieurs sont aplatis de manière à recevoir un couvercle, représenté au-dessus du creuset dans la figure ci-dessous. On voit au fond du creuset, une ouverture plus petite pour admettre le condenseur.

L'appareil de condensation, fig. 46, consiste en deux tubes de tôle de 0m,0015 d'épaisseur ; le tube supérieur ou *condenseur*, *a*, est plus court que le tube inférieur, ou *allonge*, *b*. On façonne ces tubes en roulant simplement les tôles de manière à ce que les bords, en se superposant, permettent un rivage grossier. Le condenseur est conique, évasé par le bas.


Fig. 45. Coupe d'un creuset.

L'extrémité supérieure du condenseur est entourée d'un anneau de fer épais qui forme bride, *c*. Cette bride est maintenue en place en la pointant sur la surface intérieure du condenseur ; elle est faite grossièrement, et quelquefois même, ses extrémités ne joignent pas. Au-dessous, se trouve un autre anneau de fer, *d*, libre et d'un diamètre tel qu'il ne puisse pas glisser plus haut que ne l'indique la figure.

On applique fortement la bride, *c* contre le fond du creuset. pour que les centres des deux ouvertures se raccordent. Le con-

denseur est assujetti solidement avec une tige de fer, *c*, *c*, au milieu de laquelle se trouve un anneau. Aux extrémités de cette tige s'en trouvent deux autres, *d*, *d*, qui passent à travers deux petites glissières en fer, scellées dans le mur et munies de vis de pression. L'allonge est conique et s'élargit un peu par le bas; son extrémité supérieure s'adapte à l'extrémité inférieure du condenseur *a*, et, en donnant un tour, il se trouve suspendu; un anneau de fer rivé, *e*, sert à la manœuvrer. Les allonges tombent souvent, mais il est facile de les rajuster aussitôt. Au-dessous de chaque allonge, un vase en tôle où le zinc tombe, sert de récipient au métal à mesure qu'il se distille. La figure 48 représente, dans leur ensemble, la disposition des condenseurs et des allonges.

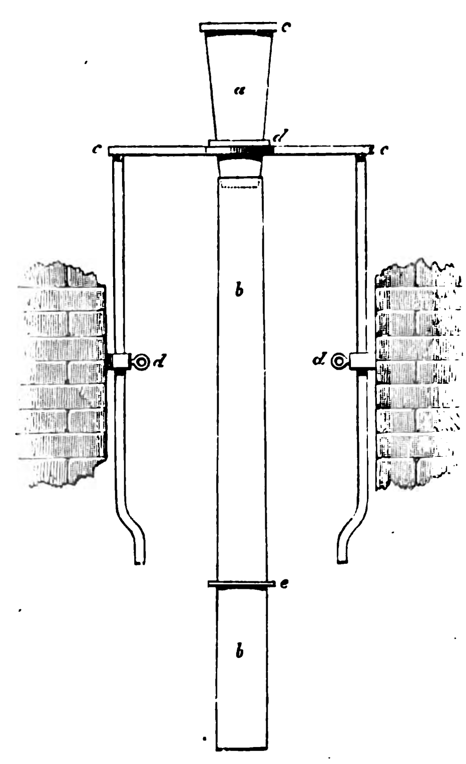


Fig. 46. Condenseur, à une échelle double de celle des figures 47 et 48.

Four de réduction. — C'est une construction à deux étages, de forme octogonale.

A l'étage supérieur, A, on chauffe les creusets; dans l'inférieur, B, qu'on appelle la *cave*, fig. 48, le zinc se condense. Nous donnons fig. 47, à gauche de la perpendiculaire C, D, un plan horizontal du fourneau à ras du sol; et à droite de C, D, un plan horizontal suivant la ligne E, F, de la figure 48, qui passe par la sole de l'étage supérieur : comme le fourneau est symétrique, il suffit d'en donner la moitié. Les fondations de la cave sont comprises dans un carré de 4^m,88 de côté : *b*, *b*, sont des piliers verticaux

en briques ; *c*, *c*, des ouvertures ménagées pour arriver facilement aux condenseurs ; elles sont voûtées près du sommet de la *cave ;* il existe une de ces ouvertures pour le service de chaque série de tubes. Sur la plate-forme de l'étage supérieur s'élèvent huit piliers ; *d*, *d*, *e*, *e*, représentent quatre de ces piliers. Le foyer

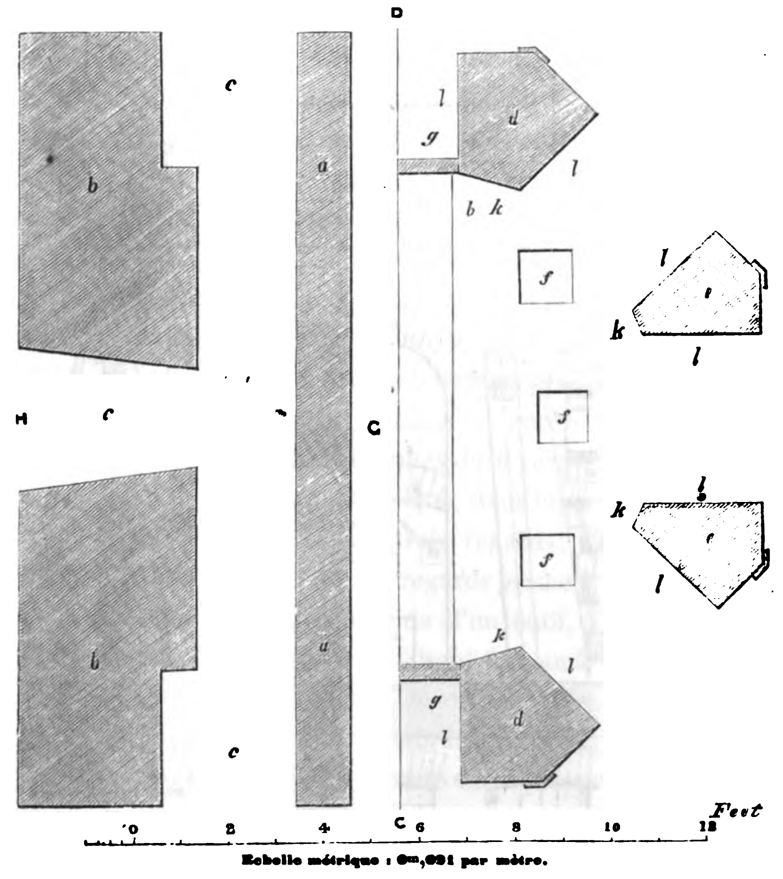


Fig. 47. Plan horizontal du four de réduction au niveau du sol, et suivant EF, fig. 48.

traverse le fourneau de *g* en *g* ; de chaque côté, au niveau du sol, régne une sole de briques réfractaires ; chaque côté de la sole est percé de trois ouvreaux, *f*, *f*, *f*, de 84 centimètres carrés communiquant avec la *cave* ; les creusets sont placés au-dessus de ces ouvertures. La sole de cette partie du four est supportée par des barreaux de fer qui vont de la partie supérieure du mur, *a*,

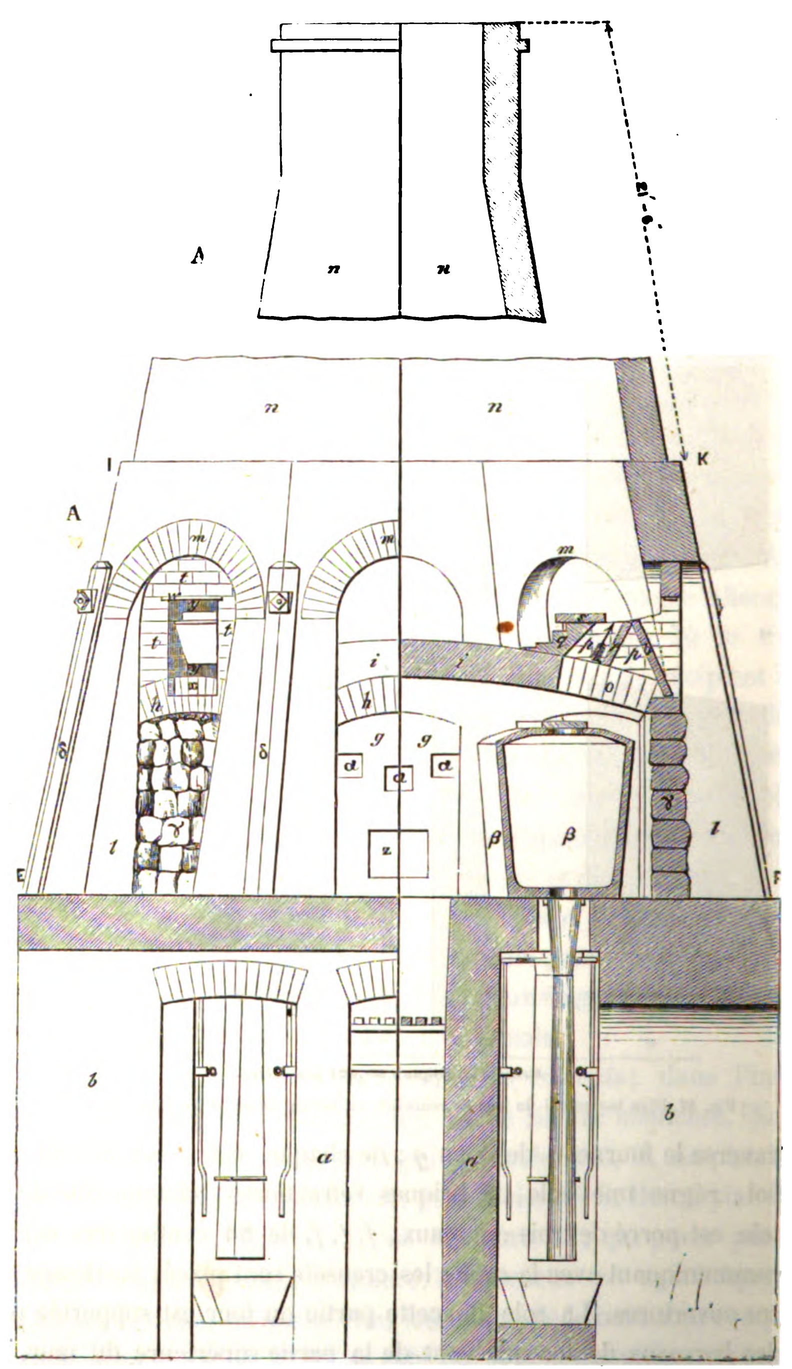


Fig. 48. Four de réduction : élévation et coupe verticale.

a, aux piliers opposés, *b*, *b*, fig. 47. La ligne verticale A, au centre de la fig. 48, montre à gauche, une élévation d'une moitié du fourneau, et à droite, la coupe verticale de l'autre moitié suivant une ligne passant, par le centre du foyer, à angle droit avec le grand axe de celui-ci. *Extérieurement* les piliers *d*, *e*, *e*, *d*, obliquent, à partir de leur base E, F, en s'élevant vers le plan passant par la ligne I, K ; à partir de ce plan s'élève le cône *n*, *n*, *n*, *n*, servant de cheminée, et qui devient cylindrique près du sommet. Des cintres, *m*, *m*, *m*, réunissent les sommets des piliers, *d*, *e*, *e*, *d*, qui, *intérieurement*, sont verticaux jusqu'à leur point de jonction avec les cintres, *h*, *h*, dont ils forment les culées. Entre chaque pilier se trouve un cintre ; il en existe donc huit : les deux cintres placés aux extrémités du foyer, *g*, *g*, sont un peu plus étroits que les cintres latéraux. Au niveau des culées des embrasures, *h*, *h*, s'appuyant sur les piliers, s'élève la voûte, *i*, *i*, qui surmonte le four, et dont la flèche n'est que de 0m,228. Les embrasures, *g*, *g*, situées aux extrémités du foyer, au-dessous des cintres, se ferment par des murs en brique, dans lesquels est réservée une ouverture de foyer, *z*, et trois regards, α, α, α, qu'on bouche avec des briques mobiles. Ces regards permettent d'arrêter, avec de l'argile qu'on introduit à l'aide d'un outil, les fuites qui peuvent se produire dans les creusets faisant face au foyer. Le foyer n'a pas de porte mais seulement une ouverture, qu'on ferme en y empilant du charbon. A travers les embrasures ménagées sous les cintres latéraux, *h*, on introduit les creusets en les plaçant de manière à ce que le centre de leur orifice inférieur corresponde au centre de l'ouverture pratiquée dans la sole du four. On ferme alors les embrasures avec des murs grossiers en briques mobiles, γ, γ, maçonnées avec de l'argile : elles sont indiquées par des ombres, fig. 48, et remplissent le même but que les briques, α, α, α. Dans la voûte du four, *i*, à égale distance des piliers, *e*, *e*, existe une ouverture rectangulaire, *o*, de chaque côté de laquelle se trouve un petit mur vertical, *p*, reposant sur la voûte même ; ces murs latéraux, *p*, sont réunis en, *q*, par un mur transversal s'inclinant du

dedans au dehors. En plaçant en travers de l'ouverture, *o*, une grande plaque, *r*, on obtient un tirage marchant dans le sens indiqué par la flèche ; ce tirage se règle en déplaçant la brique, *s*. L'espace ouvert, faisant face à *o*, est maçonné à partir du sommet de la voûte inférieure, *h*, jusqu'au cintre, *m*, ainsi qu'on le voit en, *t*, *t*, *t*; on ménage, au-dessus et en face de *o*, une ouverture rectangulaire, *y*, servant au chargement des cornues *ε*, *ε*. Une dalle mobile en argile réfractaire, *v*, s'appuie sur *r*; son extrémité inférieure repose sur une saillie, *x*, qui se trouve dans la partie la plus élevée de la voûte *h* : cette dalle *v*, taillée en biseau à chaque extrémité, permet à la flamme s'élançant de l'ouverture *o*, de jouer librement en arrière et en avant de la dalle *r*, et de s'échapper par le cône. Une barre de fer *w*, supporte la maçonnerie en briques placée au-dessus de l'extrémité supérieure de l'ouverture *y*. Cette construction se répète entre tous les piliers latéraux, excepté pour ceux qui sont aux extrémités du foyer : il existe donc dans la voûte, *i*, six ouvertures semblables, *o*, dont une au-dessus et en face de chaque creuset. Les piliers sont solidement soutenus par des sommiers en fonte, *δ*, *δ*, qui s'ajustent aux angles ; leur base est scellée dans les briques du sol et leur extrémité supérieure, reliée au sommier opposé par un tirant en fer forgé. On a omis à dessein ces tirants dans la figure pour éviter toute confusion ; les briques formant les voûtes, *h*, ont été supprimées, par le même motif, dans la coupe verticale. Il est presque inutile de faire remarquer que les parties du four exposées à une haute température, sont exclusivement construites en briques réfractaires.

Fabrication des cornues ou *pots*. — Ces appareils sont fabriqués par les ouvriers de l'usine même. La matière première se compose de :

Argile de Stourbridge, première qualité, 350 kil.; argile de Stourbridge, deuxième qualité, 250 kil.; débris de pots de verrerie, 150 kil.; débris de vieux creusets à zinc, 300 kil.; ensemble 1,050 kil., représentant la quantité nécessaire à la fabrication de trois creusets. Débarrassés des matières vitreuses

et autres qui peuvent adhérer à leur surface, les débris des vieux pots sont réduits en poudre grossière, mélangés d'une certaine quantité d'argile nouvelle et pétris avec de l'eau, jusqu'à la consistance voulue.

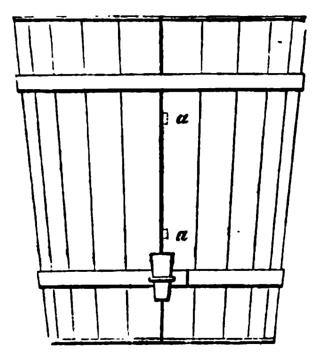


Fig. 49. Moule à creusets.

Le moule conique, servant à la fabrication des creusets, consiste simplement en un fort baril en bois, défoncé des deux bouts, fig. 49; il se divise en trois segments égaux; les douves de chaque segment sont reliées entre elles par des lames de tôle clouées à chacune des extrémités.

A la jonction de chaque segment, indiquée par le trait foncé jonction du milieu de la figure 49, deux mentonnets, faisant saillie sur l'épaisseur du bord de l'un, s'adaptent dans des entailles pratiquées à cet effet, dans l'épaisseur du bord opposé. Le baril est maintenu par deux cercles en fer : le plus petit n'étant pas assez grand pour glisser sur la partie supérieure du creuset, les douves une fois enlevées, il s'ouvre et se ferme au moyen d'une gache et d'une fiche.

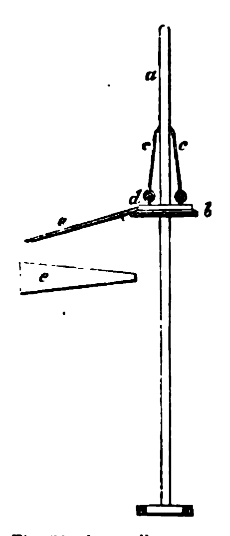


Fig. 50. Appareil servan à fabriquer les creusets.

Le moulage se fait à la main, et à l'aide de maillets de bois et d'autres instruments appropriés à ce travail, progressivement, jour par jour, en commençant par le fond et en travaillant tout autour du baril; le fond du creuset se travaille avec une batte de mouleur.

Pour faire le haut du creuset, on emploie l'appareil figuré ci-dessus par la gravure 50 : c'est une tige carrée de bois, *a*, de 0^{m},051 sur 0^{m},031, avec un pied en bois. Sur cette tige glisse un disque en bois, *b*, dont la circonférence est biseautée; et sur ce biseau, on applique l'extrémité la plus étroite, *d*, d'une série de

morceaux de bois, *e*, dont on entoure tout le disque : l'extrémité la plus large des pièces, *e*, *e*, repose sur le bord supérieur du creuset. Le disque, *b*, est soutenu par des crochets en fer, *c*, *c*; une série de trous, placés dans la partie supérieure de la tige *a*, permet de hausser ou de baisser le disque à volonté. Les pièces, *e*, *e*, une fois en place, forment une pente inclinée sur laquelle on modèle la partie supérieure du creuset. Le moulage terminé, on détache les crochets, et le disque en descendant, permet d'enlever les pièces, *e*, *e*. Puis, à l'aide d'une pièce de bois ronde, on égalise l'ouverture centrale, on enlève le moule et on laisse le creuset se sécher lentement. Il est toujours nécessaire d'avoir en réserve, dans un endroit sec et chaud, à proximité du four de réduction, un bon approvisionnement de creusets, car il faut se garder de les employer trop tôt après leur fabrication. La valeur d'un creuset est d'environ 31^{fr},25. Lorsque le four est froid et qu'on doit employer un creuset neuf, on prend un des segments du moule sur lequel on le couche sur flanc, comme dans un berceau, et on le traîne ainsi jusqu'au four.

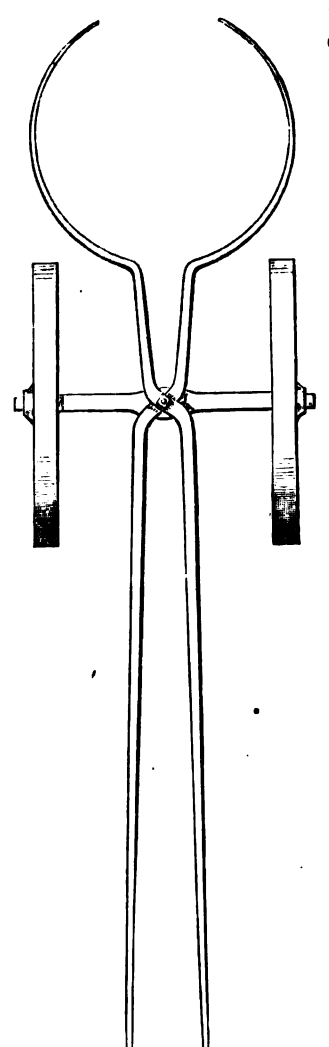


Fig. 51. Chariot de chargement.

L'orifice inférieur, d'un diamètre de 0^{m},175, se fore à l'aide d'un trépan en forme de trident.

On enduit l'extérieur des creusets de vase de rivière qui, sous l'influence de la chaleur se transforme en couverte; cette vase provenant d'une rivière où la marée monte très-haut, contient sans

aucun doute du sel marin, ce qui explique le vernissage. On place les creusets sur la sole recouverte d'une légère couche d'argile et de creusets calcinés, et après avoir reconstruit les murs γ, γ, fig. 48, on chauffe lentement. Quand il est nécessaire, pendant le travail, de remplacer un creuset fendu ou rongé, par un creuset neuf, il faut d'abord le chauffer, au rouge dans un four spécial; ensuite on le met en place à l'aide de l'instrument tracé, fig. 51 ; c'est une sorte de grande pince en fer, montée sur roues avec laquelle on le manœuvre.

Charge des creusets et *conduite du four.* — Une fois les condenseurs bien garnis d'argile, tant à l'intérieur qu'à l'extérieur, ce qui se fait en les plongeant dans un mélange d'argile délayée dans l'eau, on les fixe solidement au fond des creusets. La charge de six pots est de 1,000 kil. de blende grillée, dont le rendement varie de 300 à 400 kil. de zinc brut.

On ferme l'orifice inférieur de chaque creuset avec quatre ou cinq morceaux de vieux bois; on charge ensuite deux mesures de coke, une de tout venant et une de menu; puis quatre mesures de blende grillée et autant de coke, en couches alternées; chaque cornue contient donc cinq mesures de gros coke, une de menu et quatre de blende qui ne sont mélangés qu'au moment de l'emploi. Le chargement achevé, on met en place les couvercles des creusets et on les lute.

Au début de l'opération, la vapeur qui s'échappe par les condenseurs donne une flamme colorée en *brun*, dont l'éclat augmente graduellement et finit par devenir *bleu clair;* cette nuance indique qu'il est temps d'ajuster les allonges ; mais avant de les fixer, il faut plonger leur extremité la plus étroite dans un mélange d'argile et d'eau. Le zinc ne tarde pas à se condenser et tombe dans les vases placés pour le recevoir.

Quelquefois, un condenseur s'obstrue, surtout à sa jonction avec l'allonge; le chauffeur détache alors cette dernière, et s'efforce d'enlever avec des pinces, l'amas de zinc qui s'est formé et, s'il ne peut y parvenir, il fait fondre le métal avec une barre de fer rouge. Le

gaz qui s'échappe par les allonges, composé surtout d'oxyde de carbone et d'un peu de vapeur de zinc, prend souvent feu, l'ouvrier doit l'éteindre de temps en temps; ce gaz en s'éteignant, peut, au contact de l'air atmosphérique, former un mélange détonnant, qui s'enflamme par instants, en produisant un bruit sourd, qui résonne à travers la cave. Quand une allonge vient à tomber, la vapeur qui s'échappe du condenseur brûle avec la flamme caractéristique du zinc; mais, généralement, la flamme qu'on voit à l'orifice des allonges, est bleue, comme celle de l'oxyde de carbone.

On met d'habitude 67 heures pour réduire 1,000 kil. de blende grillée, soit 0,20 d'une quinzaine de travail. Le rendement moyen peut s'élever à 400 kil; mais il dépend nécessairement de la qualité du minerai et des accidents qui peuvent survenir pendant la durée de l'opération. Néanmoins, il est admis qu'un four peut produire une tonne de zinc par semaine.

On emploie, comme combustible, un mélange de charbon gras et de charbon à longue flamme, qu'on place sur une couche de scories de houille, comme dans les fours à cuivre. La quantité de charbon consommée dans les usines de Morriston varie de 22 à 27 tonnes par tonne de zinc, et aux usines Mine-Royal, on l'évalue généralement à 24 tonnes. Il convient de remarquer que la dépense de houille n'augmente pas en raison de la richesse du minerai; au contraire, à poids égal, la réduction du minerai pauvre demande *plus* de charbon que celle du minerai riche.

Un four est desservi par trois ouvriers; pendant toute la durée de l'opération, le feu doit être soigneusement entretenu, et la chaleur graduellement augmentée. Il faut visiter souvent les creusets et en boucher toutes les fissures avec de l'argile réfractaire, sous peine de perdre beaucoup de zinc. Quand le métal cesse de couler ou qu'il ne sort plus des allonges que par intervalles éloignés et goutte à goutte, c'est un indice qu'il faut renouveler la charge, car ce qui peut rester encore dans le minerai occasionnerait une dépense sans compensation.

Il faut alors enlever les couvercles des creusets et détacher les

condenseurs. On débarrasse ensuite avec soin l'intérieur des pots de tous résidus ou de toutes scories adhérentes, à l'aide d'outils en fer qu'on introduit dans l'intérieur, soit par l'orifice inférieur, soit par l'orifice supérieur. Ce nettoyage terminé, on répète l'opération comme au début.

Refonte du zinc brut. — Le métal s'obtient en masses formées par l'agglutination des particules de zinc qui tombent des allonges, et quelquefois il se produit des stalagmites de métal de $0^m,30$ à $0^m,60$ de longueur. Dans cet état, le métal s'appelle zinc brut (*rough zinc*). On le fait fondre dans des vases en fonte, en l'agitant et en l'écumant tout le temps ; puis on le coule dans des lingotières ouvertes, en fer. Les crasses ou *sweeps* contiennent beaucoup de zinc métallique ; elles sont repassées de nouveau avec le minerai.

Prix de revient. — En 1859 et les deux années précédentes, la dépense variait de 300 à 350 fr. par tonne. Voici, pour une production de 692 tonnes de zinc, et, d'après les comptes annuels, quelles ont été les dépenses de fabrication :

PRIX DE REVIENT POUR UNE TONNE DE ZINC.

	Francs
Charbon........................	175, »
Main d'œuvre.....................	131, 25
Divers : argile, briques, etc.........	25, »
Total..	331, 25

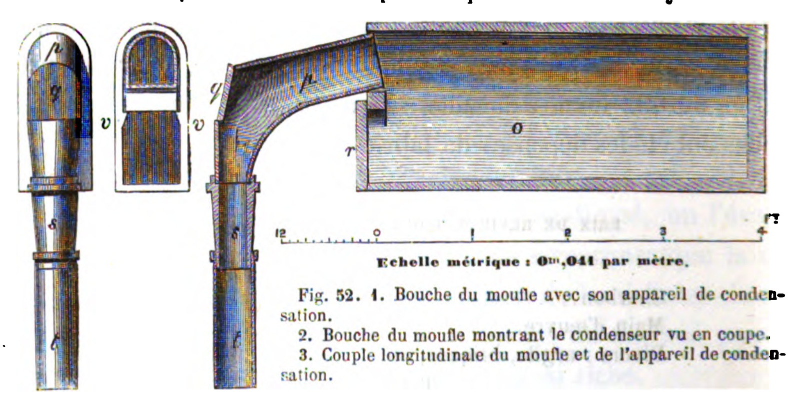
Il faut ajouter à cette somme le coût de la blende. Or, comme la production d'une tonne de zinc métallique exige trois tonnes de minerai, dont le prix varie de $68^{fr},75$ à $81^{fr},25$ par tonne, il en résulte que le prix de revient d'une tonne de métal montait alors à plus de 550 fr.

MÉTHODE SILÉSIENNE

La réduction s'opère, avec ce procédé, dans des moufles d'une grande capacité, et la distillation se fait *per ascensum;* en sortant de l'ouverture supérieure de chaque moufle, la vapeur de zinc se rend, dans un récipient inférieur, par des condenseurs, ou *bottes*, disposées à cet effet, où elle vient se condenser.

Nos renseignements sur ce procédé émanent de M. William Penrose, qui dirige les usines de MM. Dilwyn et Cie, à Llansamlet, près de Swansea. On y traite une blende argentifère qu'on travaille surtout au point de vue de l'extraction de l'argent.

Moufles et *accessoires.* — La figure 52 (1, 2, 3) donne la forme et les dimensions d'une moufle; ses parois augmentent graduellement d'épaisseur vers la partie qui avoisine le foyer.



Echelle métrique : 0m,041 par mètre.

Fig. 52. 1. Bouche du moufle avec son appareil de condensation.
2. Bouche du moufle montrant le condenseur vu en coupe.
3. Couple longitudinale du moufle et de l'appareil de condensation.

De chaque côté de la bouche, il existe à l'intérieur, une petite saillie ou rebord, *v*, *v*. Les moufles se font avec un mélange, à poids à peu près égal, d'excellente argile de Stourbridge finement broyée, et de débris de pots de verrerie; les tessons et les morceaux débarrassés de la matière vitreuse adhérente, sont écrasés sous des meules; puis on les passe à travers un tamis de trois trous par centimètre carré. Convenablement humectées d'eau, ces deux matières premières sont intimement malaxées, pendant plusieurs heures à l'aide d'une forte pièce de bois. Ce travail exécuté, on laisse le mélange reposer pendant quelques jours.

La figure 53 représente le moule et les outils employés à la fabrication des moufles. Le moule est en bois, maintenu par des frettes en fer munies d'écrous, et se compose de deux parties égales.

La fig. A 1 représente une élévation, en profil, du moule entier, et la fig. A 2, une élévation du même moule, vu du fond ou du côté plat de la moufle. La ligne de jonction des deux parties est figurée

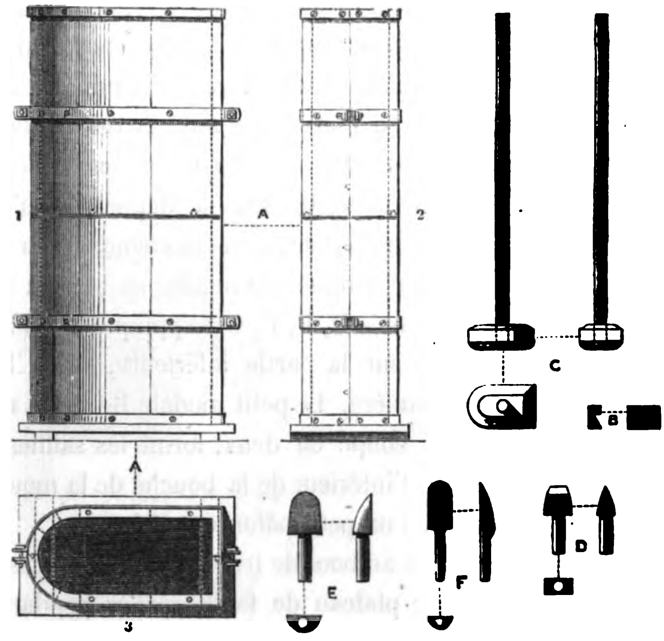


Fig. 53. Moule et outils de moulage.

par trois lignes transversales, presque en face des nos 1, 2, fig. A ; A 3 représente le sommet de l'extrémité inférieure, dont le fond repose sur un plateau rectangulaire, revêtu de fer, appelé *plateau de fond (base-board)*; il y existe quatre saillies ou dents, correspondant à des entailles pratiquées dans l'extrémité inférieure du moule qui vient s'appliquer dessus. Chaque section du moule est divisée verticalement, en deux parties égales, dans le sens du grand axe, (voyez fig. A, 2, 3) ; ces parties se raccordent aussi au moyen de dents et d'entailles qui sont indiquées sur la ligne de jonction verticale et centrale, fig. A 2.

Les deux sections du moule sont reliées solidement, entr'elles, par des frettes de fer avec des écrous. Les figures C, D, E, F représentent divers outils en bois employés au moulage de la pâte. Les moufles se font de la manière suivante : la longueur inférieure du moule est placée verticalement sur le plateau de fond, et on ajuste les frettes de la manière indiquée par la fig. A 3. On humecte l'intérieur du moule et du plateau de fond, et on y répand de la poussière de brique réfractaire, pour empêcher l'adhérence. On introduit un morceau de pâte, qu'on étend bien sur le fond, en le battant avec le pilon C. Les côtés se font à la main, grossièrement, par couches successives, en pétrissant avec la main des rouleaux de pâte de 0m,15 de longueur et de 0m,037 de diamètre, qu'on applique ensuite dans l'intérieur du moule, en commençant par le bas.

Lorsque la pâte arrive au sommet du moule, on polit la surface interne avec les outils de bois D, E, F. On applique alors la longueur supérieure du moule sur la partie inférieure, et on le garnit de pâte de la même manière. Le petit modèle B, sert à mouler un morceau d'argile qui, coupé en deux, forme les saillies *v*, *v;* on les fixe soigneusement à l'intérieur de la bouche de la moufle, en se servant, comme jauge, d'un petit bâton entaillé.

On peut enlever le moule au bout de trois jours, et on laisse alors le moufle, reposant sur le plateau de fond, sécher pendant trois mois, après quoi on peut l'utiliser. Une moufle sèche pèse environ 88 kil. Avant d'introduire de nouvelles moufles dans un four en pleine marche, on les chauffe peu à peu, jusqu'au rouge vif, dans un fourneau spécial appelé : *Four à cuire les moufles*.

Four à cuire. — La construction de ce four se trouve clairement expliquée dans les gravures ci-contre. La figure 54 donne une coupe verticale suivant A, B, de la figure 55, et la figure 55 une coupe horizontale suivant C, D, fig. 54 ; la figure 56 représente l'élévation de la face antérieure, et la figure 57, celle de la face postérieure, du côté de la porte du foyer. Le foyer est recouvert d'une voûte percée de douze ouvreaux rectangulaires qui communiquent avec une chambre supérieure, également voû-

tée, dans laquelle on fait cuire les moufles et qu'on peut appeler la chambre aux moufles. Dans la fig. 54, pour en mieux faire comprendre la construction, le dessinateur a tracé dans cette partie de la voûte du foyer, des ouvertures qui n'auraient dû être indiquées que par des lignes ponctuées.

La face antérieure de la chambre aux moufles se ferme par une porte de fer, enduite à l'intérieur d'argile réfractaire; cette porte se meut à l'aide d'un contrepoids, figuré dans les deux gravures 54 et 56.

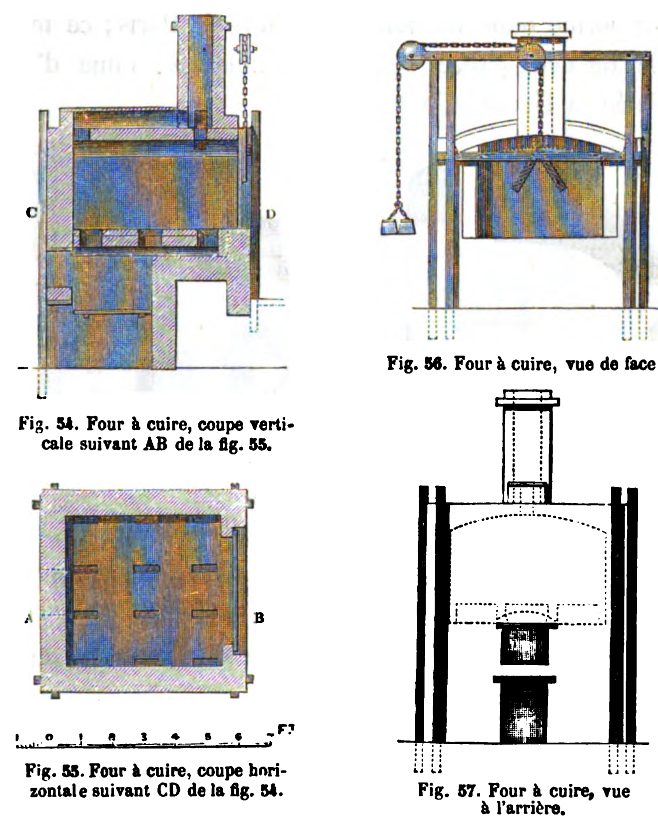


Fig. 54. Four à cuire, coupe verticale suivant AB de la fig. 55.

Fig. 55. Four à cuire, coupe horizontale suivant CD de la fig. 54.

Fig. 56. Four à cuire, vue de face

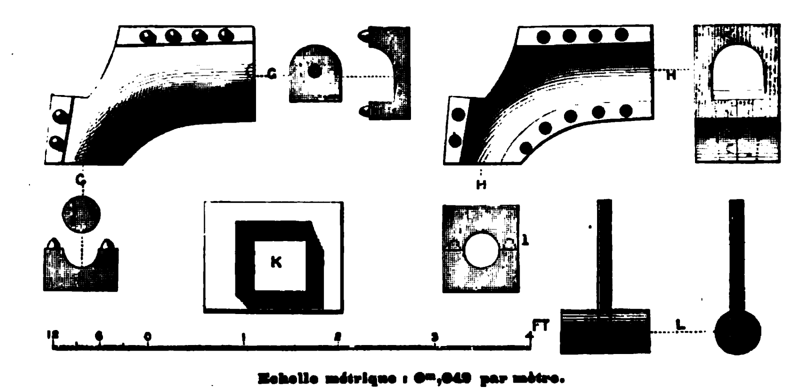
Fig. 57. Four à cuire, vue à l'arrière.

Echelle métrique : 0m,010 par mètre.

Avec du soin et dans les conditions ordinaires, une moufle placée dans la partie la plus chaude du four, dure sept semaines, et de dix à douze, quand elle se trouve dans les autres parties.

Allonges d'argile ou *condenseurs*. — A la partie supérieure de

l'ouverture de chaque moufle, sur une brique étroite que supporte la saillie intérieure dont nous avons parlé, on ajuste un tube coudé, *p*, en argile dont la forme et les dimensions sont données dans la figure 52 (de 1 à 3). A l'endroit coudé, se trouve une ouverture, *q*, qui se ferme avec un plateau d'argile qu'on lute, mais qu'on peut facilement enlever au besoin. On fabrique les allonges avec deux mesures de briques réfractaires pulvérisées et une mesure de terre de pipe, dûment humectées d'eau et bien amalgamées. On leur donne la forme dans un moule en plâtre de Paris ; ce moule se compose de deux parties égales et semblables ; l'une d'elles est représentée en H, dans la figure 58.



Echelle métrique : $0^m,049$ par mètre.

Fig. 58. Moule à allonges et modèle ; forme et maillet à obturateurs.

Cette partie est concave, et, sur ses bords plats, se trouvent des dépressions coniques correspondant à des saillies placées sur l'autre moitié du moule. H, 1, 2 fait voir les extrémités du moule, quand les deux moitiés sont réunies.

Les allonges se font à la main, en se servant seulement d'une éponge mouillée et d'un petit râcloir en fer. L'argile est étendue avec soin sur la surface concave de chaque moitié du moule ; on réunit alors les deux moitiés, puis l'ouvrier unit solidement avec sa main l'argile dans toute l'étendue de la ligne de jonction. Les moules se font sur un modèle en plâtre de Paris ; ce modèle consiste en une pièce concave en plâtre, et une âme ou bloc de bois G, fig. 58.

Obturateurs. — L'ouverture des moufles, au-dessous des bottes, se ferme avec un petit plateau d'argile ; ces obturateurs se font en battant simplement de l'argile avec un maillet de bois, L, dans une forme en fer, K, mobile et carrée, qui repose sur une plaque de fonte. Le fer de la forme a 0m,011 d'épaisseur sur 0m,019 de hauteur.

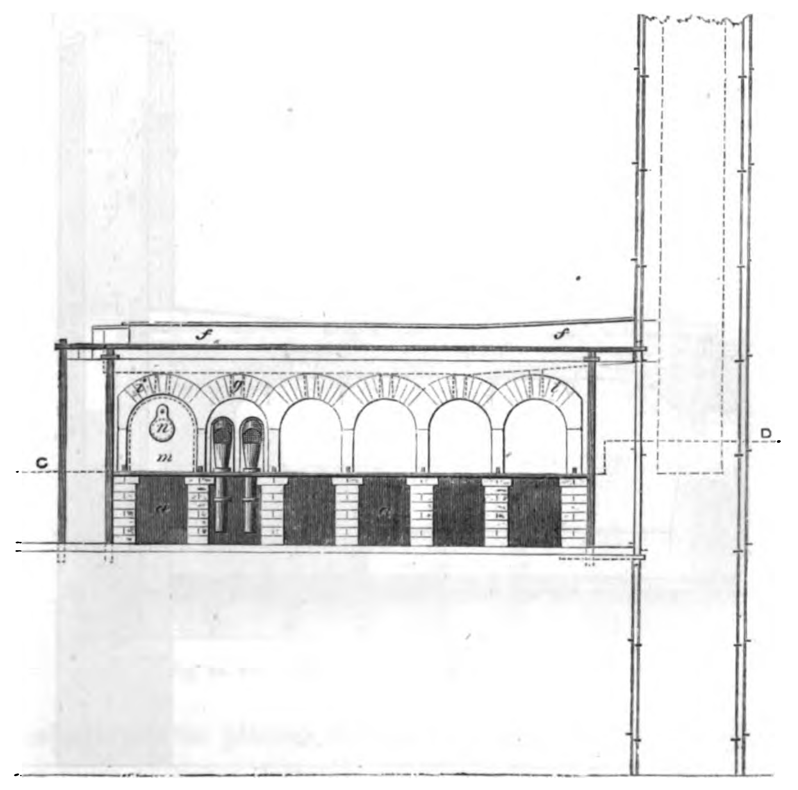


Fig. 59. Four silésien, élévation latérale.

Accessoires en fer. — A l'extrémité inférieure de l'allonge d'argile s'adapte un tube court en fonte, de forme un peu conique, ayant un collet à sa partie supérieure qui est la plus large, *s* (voir fig. 52 de 1 à 3) ; à l'extrémité inférieure de ce tube en fonte s'ajuste un tube en tôle, *t*, fig. 129 (1, 3). Le tube de fonte, *s*, est maintenu dans sa position, d'un côté, par la saillie qui se trouve sur la plaque de fonte, *l*, figure 61 ; et, de l'autre, par un coin en fer.

Description du four. — La sole du four, sur laquelle reposent les moufles, est plate, horizontale et rectangulaire. Six embrasures voûtées, *i*, *i*, figures 59, 63, égales et pareilles, bordent la sole, de chaque côté; un mur vertical, où se trouve l'ouverture du foyer, *d*, figure 60, la ferme par devant; par derrière, s'élève un mur semblable, près duquel s'adosse la cheminée; enfin, une large

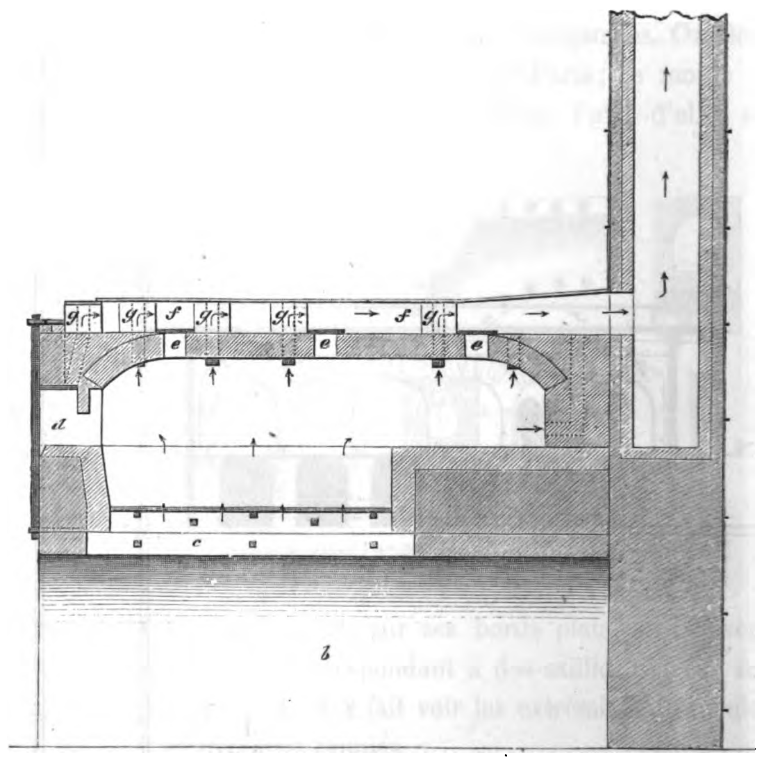


Fig. 60. Four silésien, coupe verticale suivant A B, fig. 62.

voûte, *k*, fig. 63, recouvre la sole en entier. Le passage voûté, situé au-dessous du foyer, sert à la prise d'air, et permet en même temps au chauffeur d'approcher de la grille.

Les côtés de l'ouverture pratiquée dans la voûte, sous la grille, sont garnis de plaques de fer *c*, fig. 60, qui sont maintenues en place par trois barres de fer transversales, fig. 60, 63. Les cloisons verticales, *h*, *h*, figure 61, qui séparent les retraits voû-

tés, consistent en une seule grande brique réfractaire, sur laquelle reposent d'autres briques également réfractaires, disposées de manière à former les culées des embrasures, comme l'indique la fig. 59. Au-dessous des embrasures, se trouve une série correspondante de cavités rectangulaires, *a*, *a*, fig. 59, 63, dont le bas est de niveau avec le fond du fourneau de réduction.

La partie supérieure de ces cavités n'est que partiellement re-

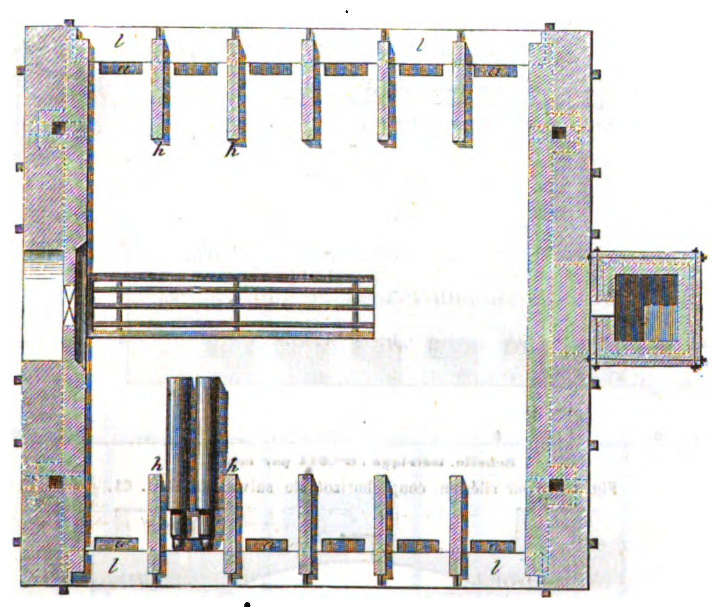
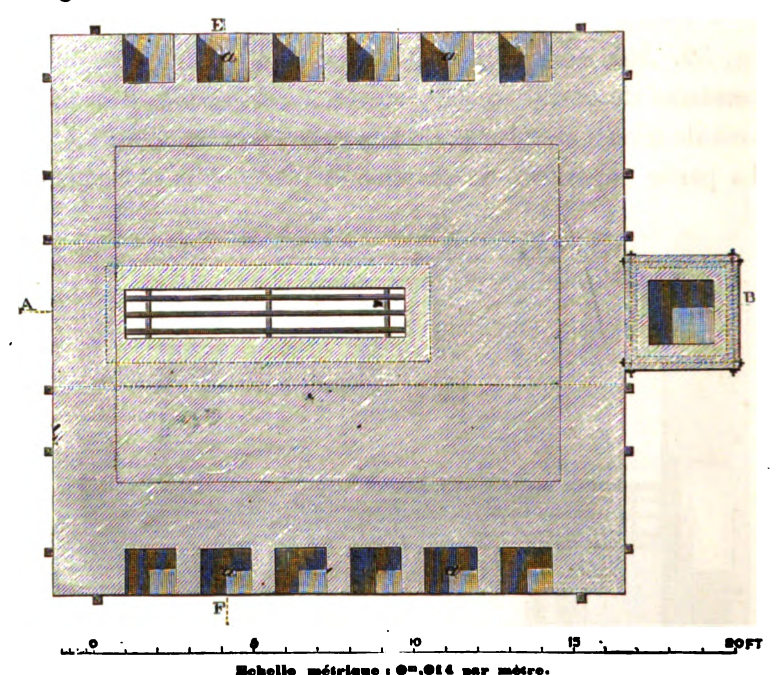


Fig. 61. Four silésien, coupe horizontale suivant CD, fig. 59.

couverte par les plaques de fonte *l*, *l*, fig. 61, qui reposent sur les murs verticaux formant les parois, fig. 59; à l'aide de cet artifice, on ménage d'étroites ouvertures à la partie postérieure des cavités *a*, *a*, fig. 61.

La voûte du four est percée de trois ouvertures rectangulaires, fermées par des briques mobiles ou des plateaux d'argile, *e*, *e*, *e*, figures 60, 63. En dessus du four, de chaque côté et en arrière, se voient des carnaux, fig. 59, 60, 63, qui aboutissent dans la cheminée et communiquent avec l'intérieur du four par de petits canaux de tirage, *g*, *g*, figures 59, 60; les flèches,

tracées dans ces figures, indiquent clairement la direction des courants gazeux, allant du four à la cheminée. On bouche ces carnaux



Echelle métrique : 0m,014 par mètre.

Fig. 62. Four silésien, coupe horizontale suivant GH. fig. 63.

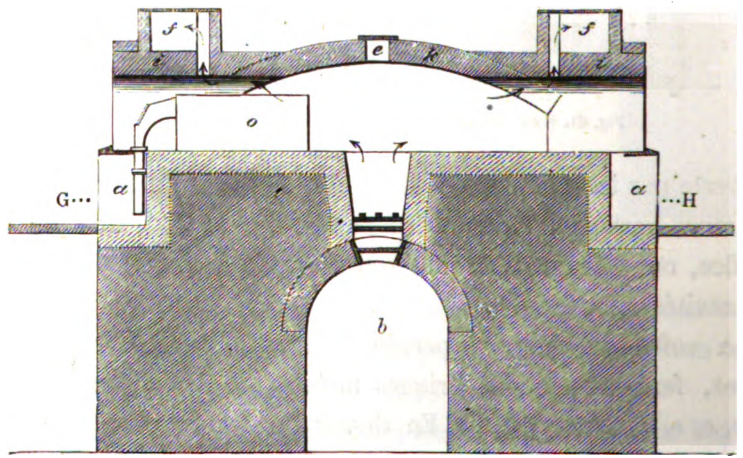


Fig. 63. Four silésien, coupe verticale suivant EF, fig. 62.

avec des briques ou des plaques d'argile réfractaire, mobiles. larges et grossièrement aplaties.

Les murs de l'avant et de l'arrière du four présentent deux ouvertures, communiquant directement avec l'intérieur et avec les carnaux supérieurs. Cette disposition est adoptée pour faciliter le nettoyage des carnaux latéraux les plus élevés, et pour produire une température aussi égale que possible dans chaque partie du four. Le four est fortement consolidé au moyen de montants et de tirants en fer. On place, comme le montre la fig. 61, deux moufles dans chaque embrasure.

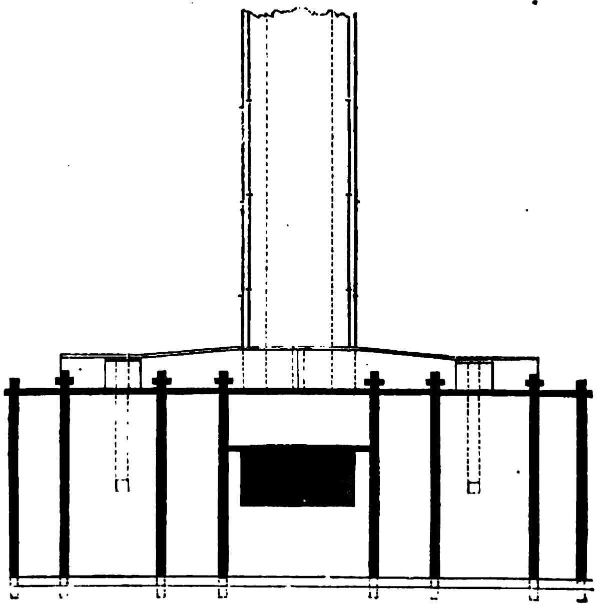
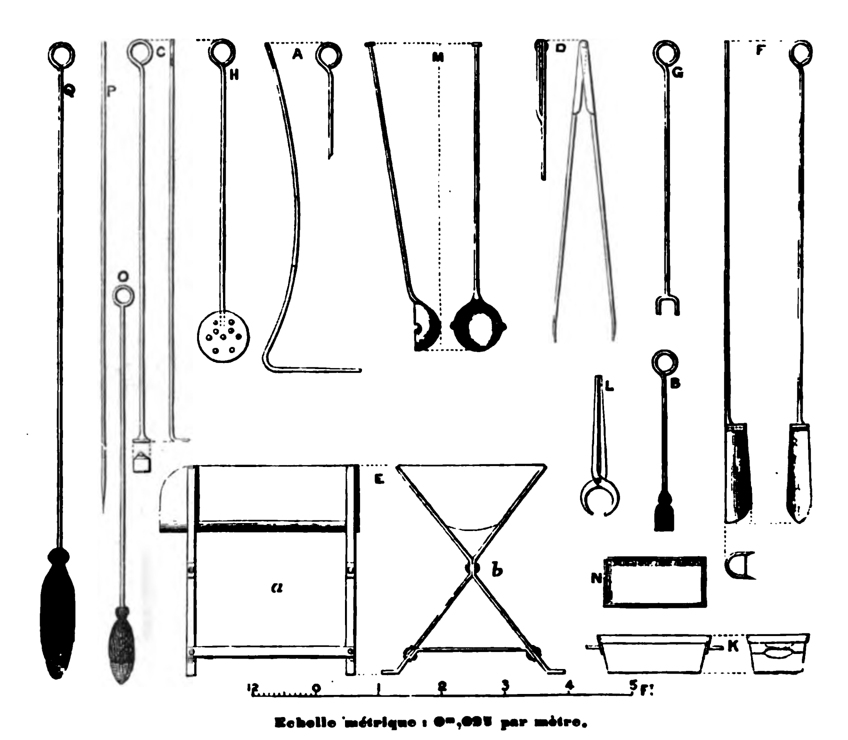


Fig. 64. Four silésien, élévation du côté du foyer.

L'espace libre autour des moufles se bouche soigneusement avec des morceaux de briques réfractaires reliés avec de l'argile, afin d'éviter l'admission de l'air à l'intérieur du four; l'air froid, venant à frapper les moufles fortement chauffées, pourrait non-seulement les briser, mais encore retarder beaucoup la distillation du zinc.

Toutes les parties internes du four, exposées à une haute chaleur, sont construites en briques réfractaires. La fig. 63, *o*, représente une moufle garnie de son condenseur d'argile et de son al-

longe de tôle. Pendant la marche de l'opération, on place, à l'entrée de chaque embrasure, une porte mobile en tôle, *m*, fig. 59, dans laquelle est pratiqué un regard, pourvu d'un couvercle à glissement, *n;* on maintient ainsi la température des condenseurs, de manière à empêcher l'engorgement, qui pourrait résulter du refroidissement du zinc. Le métal tombe à terre, ou dans des récipients en fer placés pour le recevoir, dans les cavités décrites plus haut.



Echelle métrique : $0^{m},025$ par mètre.

Fig. 65. Outils employés dans la fabrication.

Outils. — Ils sont représentés ci-dessus, dans la figure 65.

A. Ringards en fer forgé pour les allonges, un long et un court;

B. Petit écouvillon;

C. Racloirs et rables, $1^{m},80$ de longueur;

— $1^{m},65$ de longueur;

Deux autres, id., de 3 mètres de longueur;

D. Pinces en fer;

E. Bâche de chargement; *a*, élévation latérale; *b*, élévation de l'extrémité fermée; c'est une espèce d'auge en tôle portée sur un châssis en fer ou en bois, qui sert à mettre le mélange de minerai, pendant toute la durée de la charge; on le transporte d'une place à l'autre, suivant les besoins du service.

F. Louche ou pelle longue, étroite, demi-cylindrique, à long manche, servant à introduire par l'ouverture des *bottes*, ou allonges, le mélange de minerai dans les moufles.

G. Fourche en tôle, servant à manœuvrer les portes qu'on place devant les moufles.

H. Écumoire; c'est une plaque de fer circulaire, percée de trous, munie d'un manche en fer forgé, et servant à écumer le zinc quand on le refond.

K. Récipient en tôle pour les crasses.

L. Pince.

M. Poëlon pour couler le zinc dans les lingotières.

N. Lingotière ouverte en fonte, disposée de manière à donner des plaques rectangulaires de zinc pesant $13^{kil},7$ chacune; les lingotières ont $0^{m},125$ d'épaisseur et $0^{m},190$ de profondeur.

O. Écouvillon pour humecter les allonges en fer de l'appareil condenseur.

P. Ringard pointu, en fer forgé, pour nettoyer les moufles.

Q. Écouvillon avec un long manche en fer, pour boucher avec de l'argile les fissures des moufles.

Du minerai et *de sa préparation.* — Quand on traite de la blende, ou sulfure de zinc, qui renferme des sulfures de fer et de plomb, de l'argent et une petite quantité de cadmium, on le réduit en poudre fine, sous des meules verticales, et on la passe à travers un tamis circulaire percé de 36 trous par centimètre carré (225 trous par pouce anglais carré). La calamine est simplement concassée en fragments gros comme un œuf, ou de la grosseur du poing.

Four de grillage.—La sole du four est divisée en deux parties : celle qui avoisine les carnaux et qui, par conséquent, est la plus

éloignée du foyer, a $4^m,50$ de longueur ; elle est de $0^m,125$ plus élevée que la seconde, dont la longueur est de $3^m,60$.

La largeur de la sole est de $2^m,70$ dans toute sa longueur. La hauteur du pont de chauffe est de $0^m,70$.

Au centre, la voûte s'élève à 1 mètre au-dessus de la sole inférieure, mais elle s'abaisse graduellement, de sorte qu'à l'extrémité du four, elle n'a plus que $0^m,30$ de trait. L'air pénètre dans le four, par des ouvreaux pratiqués dans le pont de chauffe et dans les parois. A la partie supérieure de la voûte, au-dessus du point de la sole le plus élevé, se trouvent deux trémies évasées au sommet, et ayant environ 38 centimètres carrés. Ces trémies peuvent contenir chacune une demi-tonne de minerai ; immédiatement au-dessous de chacune d'elles, il existe, dans la voûte, une ouverture à travers laquelle le minerai tombe dans le four.

Un simple plateau en argile sépare les deux ouvertures.

La charge se compose d'une tonne de blende qu'on étale sur toute la surface de la sole supérieure, et qu'on râble, avec soin, toutes les dix minutes. La température s'élève graduellement jusqu'au rouge sombre, par la seule oxydation du minerai.

Après onze heures de chauffe, on amène la blende sur la sole inférieure ; on la remplace immédiatement par une charge semblable à la première.

La première charge subit, sur la sole inférieure, un nouveau grillage pendant onze heures, et on la fait passer lentement du rouge sombre au rouge clair, en ayant soin de bien la retourner pendant toute la durée de l'opération.

Lorsqu'il ne se dégage plus de vapeurs sulfureuses, on laisse le minerai grillé tomber à travers une ouverture pratiquée dans la sole du four, et par laquelle il arrive à un refroidissoir. On fait descendre immédiatement la charge de la sole la plus élevée, et on recharge celle-ci de nouveau minerai ; on continue ainsi, en retirant, toutes les onze heures, une nouvelle charge de blende grillée.

Pour bien constater les effets du grillage, on a pesé avec soin,

pendant un mois (32 jours), à son entrée et à sa sortie du four, chaque charge de minerai, qui après le grillage était ensuite traitée dans le fourneau de réduction adjacent. Le grillage a fait éprouver une perte moyenne de 19,5 pour 100; la teneur de la blende brute, constatée par l'analyse, était de 37 pour 100 : le minerai grillé n'ayant rendu, au fourneau, que 43,4, au lieu de 45,4, il y a donc eu pendant l'opération une perte de 2 pour 100.

On recueillit aussi pendant trente jours, dans des chambres disposées à cet effet, les vapeurs de zinc et les légères poussières métalliques qui s'échappent pendant le grillage. Les produits recueillis (sulfures, sulfates et oxydes de plomb, de zinc, de fer, etc.), ramenèrent le chiffre de 2 pour 100 à 1,5 pour 100. La perte réelle est donc de 1,5.

La séparation de l'argent, par la méthode adoptée dans ces usines, exige que le minerai soit en poudre très-fine et que le grillage soit conduit avec un soin extrême. L'expérience a prouvé qu'un grillage de vingt-deux heures, conduit avec le soin nécessaire, est suffisant pour oxyder complétement une charge du minerai. On dégage l'argent du minerai grillé, par un procédé spécial, et l'on extrait ensuite le zinc des résidus.

Dans la plupart des usines à zinc, on utilise pour le grillage, les chaleurs perdues des fours de réduction. On se sert, à cet effet, d'un four de grillage à deux soles superposées; on le construit à l'extrémité du fourneau, la plus éloignée du foyer. On grille d'abord, pendant douze heures, le minerai sur la sole supérieure qui est la moins chauffée, en le remuant de temps à autre; ensuite on le fait tomber sur la sole inférieure, où il est porté au rouge clair, pendant douze heures. Au bout de vingt-quatre heures, on le retire et alors il est considéré comme étant suffisamment préparé pour passer au four de réduction.

Distillation du zinc. — La charge sèche de 24 moufles se compose d'environ : 710 kil. de blende calcinée et désargentée; de 70 kil. d'écume ou de crasses provenant de la fonte des jours précédents; de 250 kil. de bon charbon gras, et de 100 kil. de

coke ou d'escarbilles récoltées sous la grille; on mélange bien ces matières avant de les employer. Si la charge était également répartie dans toutes les moufles, chacune d'elles recevrait un peu plus de 32 kil. de blende et d'écumes; mais il n'en est pas ainsi : les moufles avoisinant le foyer et exposées à une chaleur plus élevée, reçoivent une charge plus forte que celles qui en sont plus éloignées. On laisse ordinairement aux ouvriers le soin de répartir la charge; l'expérience leur apprend bientôt comment obtenir la plus grande quantité de zinc possible avec une charge donnée.

Les ouvriers commencent à vider les moufles vers 6 heures du matin; on brise la porte d'argile (*laggin*), sur laquelle repose l'allonge, et en quelques minutes, on retire, à l'aide d'un ringard, tout le contenu de la moufle pour le mettre dans une brouette en fer, qu'on emmène immédiatement au dehors. On brise aussi la porte d'argile au devant de l'allonge, et on fait tomber, dans un récipient, tout le zinc adhérent à la surface intérieure de l'allonge. Une fois bien nettoyées, les moufles sont prêtes à recevoir une nouvelle charge. La bâche de chargement, E, fig. 65, étant toujours à portée de l'ouvrier, celui-ci, à l'aide de la pelle creuse, F, fig. 65, remplit de nouveau les moufles par l'ouverture même qui a servi à les vider; ensuite il lute les portes d'argile, qu'on place par-devant les allonges.

On emploie toujours une brigade de deux ouvriers au service des moufles; ils procèdent régulièrement, vidant et remplissant tour à tour les deux moufles de chaque embrasure. Le chargement et le nettoyage durent, en général, de trois à quatre heures.

Avant et pendant le chargement, on laisse un peu tomber le feu, mais aussitôt les moufles garnies, la température s'élève graduellement et, à quatre heures de l'après-midi, on arrive presque à chauffer à blanc. Le métal commence à se condenser environ cinq heures après la charge; à six heures de l'après-midi, la distillation marche vivement; elle continue ainsi à peu près jusqu'à trois ou quatre heures du matin; puis elle se ralentit insensiblement pour cesser tout à fait à six heures.

Il passe d'abord un peu d'eau, de l'oxyde de carbone, et une petite quantité d'oxyde de zinc mélangé de métal finement divisé. Ce dernier mélange augmente peu à peu pendant une heure, après quoi la condensation du zinc s'effectue lentement, et, à mesure que les allonges s'échauffent, le métal tombe en gouttelettes et continue ainsi jusqu'à la réduction plus ou moins parfaite de la charge.

Au commencement de la distillation, on voit apparaître, à l'extrémité inférieure de l'allonge, une flamme bleue, qui s'augmente graduellement, devient ensuite d'un blanc verdâtre, puis décroît lentement et disparaît quand le zinc commence à distiller; l'opération suit alors sa marche régulière jusqu'au matin.

Une fois le four chargé et toutes les fuites bien lutées, un seul ouvrier est occupé de sa conduite et de veiller au feu pendant la nuit. Il est très-important de maintenir une température élevée et constante. Les condenseurs exigent une attention soutenue; s'ils s'échauffent trop, le métal prend feu et brûle. Il faut alors enlever les portes qui ferment les embrasures, et on ne les remet que lorsque les allonges sont suffisamment refroidies; si, par hasard, ces allonges deviennent trop froides, le métal se solidifie à l'intérieur et obstrue le passage ; on chauffe alors le râcloir (*nozzle cleaner*) A, fig. 65 ; on l'introduit à travers l'ouverture et on l'applique sur le zinc solidifié ; celui-ci fond rapidement et l'allonge se trouve dégagée. Cet accident provient pour l'ordinaire de l'abaissement de la température du four, abaissement qui, lui-même, résulte généralement de l'engorgement des carnaux placés au-dessus des moufles.

Lorsque le métal s'échappe des moufles, ce qui se voit aisément en ouvrant les portes du foyer, l'ouvrier monte sur la voûte et bouche, à travers les ouvreaux, les fissures par où le métal s'échappe, avec une longue tige de fer, munie, à son extrémité, d'un écouvillon trempé préalablement dans un lut d'argile réfractaire. On est souvent obligé de répéter cette opération pendant la nuit, ce qui est très-nuisible ; l'ouverture fréquente des ouvreaux,

laissant pénétrer l'air extérieur, refroidit les moufles, et diminue quelquefois de 15 pour 100 le rendement en zinc.

Il est aussi très-important que tous les carnaux soient bien dégagés ; car, s'il survient des engorgements, la chaleur, ne se répartissant plus également, les moufles avoisinantes, privées de la température nécessaire, diminuent leur rendement de moitié. Un ouvrier intelligent cherche toujours à prévenir ces accidents, et, comme sa paie est proportionnelle au rendement, il est intéressé à la bonne marche du fourneau.

Refonte du zinc distillé. — Le chargement terminé, le métal provenant de la dernière opération est rassemblé et fondu dans une chaudière de fonte, *a*, placée sur son foyer fig. 65. Cette chaudière peut contenir 400 kil. de métal. Au bout de trois quarts d'heure environ, la fusion est complète.

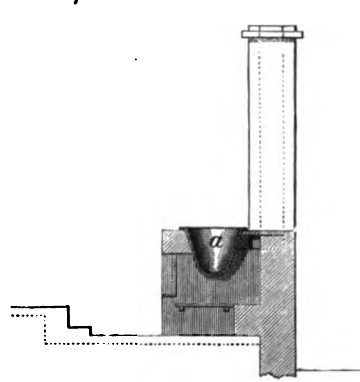


Fig. 66. Chaudière de refonte, coupe verticale suivant AB, fig. 67.

Le métal se couvre, à sa surface, de crasses composées d'oxyde de zinc mélangé avec du zinc métallique finement divisé ; on les enlève avec une écumoire en fer, H, fig. 65, et elles s'ajoutent à la charge du jour suivant. Le zinc se trouve ainsi dégagé de toutes ses impuretés, excepté toutefois du plomb ; il contient de 2 à 3 pour 100 de ce dernier métal ; il est très-important de l'enlever, autrement le zinc ne serait pas marchand. On peut séparer le plomb, non pas d'une manière complète toutefois, par le procédé suivant, qui est très-simple et très-efficace.

On maintient le zinc en fusion, dans la chaudière, pendant à peu près vingt minutes, puis on le laisse refroidir presque jusqu'au point de se solidifier ; on le transvase alors, à l'aide d'un poëlon, dans le moule N, fig. 65 ; le dernier lingot, qu'on met de côté, contient la plus grande partie du plomb ; quand on a un nombre suffisant

de lingots semblables, on les refond et on les traite ainsi que nous venons de l'indiquer.

Rendement.—Une charge se compose de 710 kil. de blende grillée, dont la teneur est de 43,4 pour 100; de 70 kil. de crasses, dont il ne faut pas tenir compte dans le rendement, celles-ci s'ajoutant toujours à la charge suivante. On peut en dire autant du produit que les ouvriers désignent sous le nom de *métal des cornues* ou *pipe-métal*, qu'on détache des allonges hors de service ; on les brise et on en retire quelques kilogrammes de zinc métallique mélangé avec un peu d'oxyde. On a vérifié que la moyenne du zinc réduit, pour trente jours de travail, s'élevait à 256 kil. par jour; 710 kil. de blende grillée, à la teneur de 43,4 pour 100 devraient produire 308 kil.; il y a donc une perte de 7,4 pour 100. Le rendement n'a été que de 36,4 pour 100 de zinc, au lieu de 43,4; la perte au grillage étant de 1,5, et le déchet à la réduction de 7,4, on arrive à une perte totale de près de 9 pour 100 ; la plus grande partie de cette perte peut s'expliquer par le zinc qui reste dans les résidus; ceux-ci sont d'autant plus riches qu'ils proviennent des parties froides des moufles, et d'autant plus pauvres qu'ils résultent des parties plus échauffées qui avoisinent le foyer, c'est-à-dire là où la blende est susceptible de se réduire davantage.

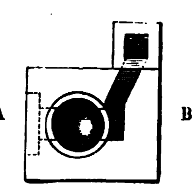


Fig. 67. Chaudière de de refonte. — Plan.

Consommation de combustible. — Houille consommée en 24 heures :

Houille à longue flamme	1.245 kil.
Houille grasse	1.421
Houille mélangée avec la charge	254
	2.920 kil.

Soit, à peu près, 11,5 tonnes pour une de zinc. Lorsqu'on traite des blendes ou des calamines riches, avec un mélange de crasses, la consommation de houille est moindre. Plus le minerai est riche,

moins la réduction exige une température élevée (1); plus le rendement est considérable, moins élevé est le salaire des ouvriers. Dans ces usines, la main d'œuvre est de 6fr,60 par 100 kilogrammes, mais, si le rendement était de 500 kil. au lieu de 250 kil., elle descendrait à 3fr,30 par 100 kilogrammes. Il est donc évident que plus le minerai est riche, moins l'extraction du métal est coûteuse.

Réparation et entretien. — Un fourneau à zinc peut marcher d'une manière continue pendant treize mois; au bout de ce temps, il exige des réparations importantes. On brise, alors, toutes les moufles pour les remplacer par de nouvelles. A la première charge, on n'enfourne qu'une petite quantité de blende, parce que le métal est absorbé presqu'en totalité par les nouveaux appareils; le septième jour, ils reçoivent leur charge entière, et c'est alors seulement qu'ils arrivent à leur rendement normal. Un fourneau bien entretenu dure quatre ans; il faut alors le raser jusqu'à la grille et le reconstruire.

MODIFICATIONS DE DÉTAILS

Moufles. — (2) On fait les moufles à la main; ce mode de fabrication est, dit-on, préférable au moulage, parce qu'avec ce dernier système, la pâte se tassant inégalement, il peut exister une très-grande quantité de vides et de fissures imperceptibles, par où le zinc distille; de plus, les différentes assises ne se soudent pas très-bien entre elles.

On a remarqué que, dans les fours silésiens employés en Belgique, les moufles se fendaient très-souvent, dans les parties correspondantes aux joints des modèles. On ne s'explique pas pourquoi des accidents de ce genre se produiraient dans des moufles

(1) Cette affirmation est contestable, et nous doutons beaucoup que des minerais silicatés, tels que le Willemite, en général très-riches, puissent être soumis à une température moins élevée. (*Les traducteurs*).

(2) Les renseignements suivants sont puisés principalement dans le *Mém. sur la métallurgie du Zinc* dans la haute Silésie, par M. Julien, ingénieur des mines. *Ann. min.*, 1859, 5e sér., t. XVI, pp. 477-528.



travaillées avec soin dans des moules pareils à ceux que nous avons décrits.

L'ouvrier ayant devant lui une table sur laquelle il travaille la pâte pour achever de la rendre homogène, commence par faire un prisme plein ayant en longueur et en largeur, les dimensions transversales de la moufle, et il l'évide à l'intérieur ; il a soin de laisser tout autour une épaisseur assez considérable, qu'il diminue ensuite avec la main, en achevant de lui donner la forme nécessaire. Pour continuer, il forme une plaque de pâte en la battant fortement ; il la taille ensuite de la manière convenable, et l'enlève en la plaçant contre sa poitrine pour la transporter sur la partie de la moufle déjà formée ; il soude avec soin les parties en contact, auxquelles il a soin de donner une surface irrégulière, et il achève de lui donner, à la main, la forme voulue, en rapportant, s'il le faut, de petits morceaux de pâte. Une de ces plaques fait environ le demi-tour d'une moufle, sur une hauteur de $0^m,20$; on établit de même l'autre moitié.

Il faut ensuite la laisser sécher pendant quelques jours, sans cela elle s'affaisserait sous le poids des assises supérieures ; l'ouvrier a alors plusieurs moufles en construction ; il a soin de maintenir leurs bords humides, avec un linge mouillé. Il continue ainsi, en ayant toujours soin de lui laisser prendre de la consistance, après chaque assise de $0^m,20$. Ces moufles, quoique faites à la main sans le secours d'aucun moule, sont déjà très-régulières par la grande habitude qu'acquiert le mouleur ; il faut cependant leur donner un dernier poli. Pour cela, l'ouvrier applique contre la face extérieure, une règle plate occupant toute la hauteur et ayant environ $0^m,10$ de large ; il la maintient à l'aide du genou, et frappe à l'intérieur avec un petit maillet en bois ; il fait ainsi le tour des faces latérales et de la face courbe supérieure. Pour la face inférieure, il importe qu'elle soit parfaitement plane, afin de bien reposer sur la sole du four, condition essentielle à sa durée ; l'ouvrier pratique alors la même opération, mais en se servant d'une planche en bois ayant, la même hauteur et la même largeur que

cette face. Il rapporte ensuite un peu de pâte pour former les mentonnets sur lesquels pose le condenseur, puis il l'abandonne à elle-même jusqu'au moment de sa cuisson. On affirme que ces moufles peuvent s'employer quinze jours après leur fabrication. C'est le procédé de fabrication des pots de verrerie.

Toute usine silésienne se compose d'un certain nombre de fours disposés par groupe de deux, accolés bout à bout. La sole, sur laquelle reposent les moufles, incline légèrement à partir du foyer. On a cherché plusieurs fois à améliorer la méthode silésienne en augmentant le nombre des moufles, mais il paraît qu'on n'a pas obtenu de meilleurs résultats que ceux que donnaient les fours à vingt cornues, en usage depuis vingt ans. On pensait économiser le combustible avec un plus grand nombre de moufles, mais l'expérience a démontré le contraire. On a essayé ensuite des fours à 24, 26, 28 et même 30 moufles; dans tous, la consommation du combustible a été plus considérable que celle de l'ancien four à 20 cornues. Les moyennes ci-dessous portent sur un mois de traitement :

RÉSULTATS MOYENS PENDANT UN MOIS

DÉSIGNATION du four.	QUANTITÉ de minerai traité.	COMBUSTIBLE consommé	ZINC obtenu	CONSOMMATION de charbon par quintal de *zinc produit.*	RENDEMENT pour 100
	qm.	q.	q.	q.	
Four à 20 moufles	53.55	138.70	10.30	13.42	19.23
— 24 —	60.70	152.00	10.85	14.00	17.49
— 30 —	67.83	178.60	11.48	15.55	16.89

On a tenté d'appliquer directement la chaleur sur le fond même des moufles, en faisant reposer celles-ci sur des briques, écartées l'une de l'autre de telle sorte que la flamme pût jouer au dessous; mais les angles formés par les faces postérieure et inférieure se détruisaient rapidement (1).

(1) *Mémoire* sur l'exploitation de la calamine et la fabrication du zinc dans la haute Silésie, par M. Callon. *Ann. des min.*, 1840, 3e sér., t. XVII p. 71.

On refond maintenant le zinc brut dans des vases en argile chauffés avec soin ; on emploie ces récipients pour éviter le contact du fer, que le zinc en fusion attaque rapidement; car le fer est très-nuisible dans le laminage du zinc.

A Stolberg, où la méthode silésienne est en usage, le condenseur se compose d'un récipient d'argile d'environ 0^{m},60 de long et de la forme représentée fig. 68. Il est fixé à la partie supérieure de la moufle comme le tube coudé décrit plus haut; le métal se rassemble dans le renflement inférieur, d'où on l'enlève de temps à autre. A l'extrémité libre, on place un vase en tôle à peu près semblable à celui dont il sera parlé plus tard dans la méthode belge; mais on a, paraît-il, renoncé à l'emploi de ce dernier récipient, au moins dans quelques usines.

Les résultats constatés par M. Julien sur le rendement des grands fours contenant plus de 20 ou 24 moufles sont, comme nous l'avons vu, défavorables, du moins quant au point de vue de la consommation du combustible. Mais ces résultats ne s'accordent point avec des expériences faites aux usines de la Vieille-Montagne, où l'on s'est servi de fours contenant 24, 28, 32 et même 40 moufles.

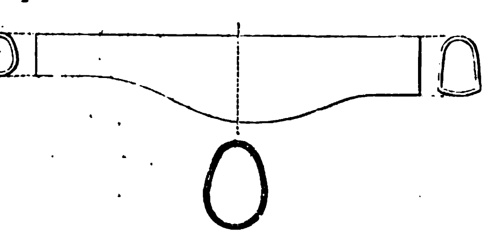


Fig. 68. — Condenseur de Stolberg.

Les fours les plus approuvés diffèrent de ceux que M. Julien et nous avons décrits.

Les carnaux qui laissent échapper la flamme du foyer sont *au-dessous*, et non *au-dessus* des moufles; un peu au-dessous de chaque rangée de moufles, existe un carnau dont la paroi extérieure passe sous la bouche même des moufles. Il se trouve deux carnaux voûtés dans le massif, entre les parois du foyer et celles du fourneau; ils communiquent avec la cheminée. Derrière chaque mur de séparation (fig. 61, *h*, *h*.) part un ouvreau, et il s'en trouve aussi un autre, sur la même ligne, entre chaque couple de

moufles; tous ces ouvreaux communiquent directement avec les carnaux inférieurs. Ce système est, dit-on, bien supérieur à celui qui consiste à faire passer les carnaux au-dessus des moufles. Celles-ci sont plus fortement chauffées au fond, où la chaleur est plus utile, tandis que, dans l'ancien système, elles le sont au sommet, où une température élevée est moins nécessaire. Le derrière ou fond des moufles arrive jusqu'au bord du foyer.

Chaque embrasure contient deux moufles. Si les soles qui les supportent sont en pente légère à partir du foyer, c'est, dit-on, afin de permettre aux quelques scories qui se forment de couler vers la partie la plus froide, car en restant en contact avec la partie surchauffée, elles pourraient être très-nuisibles. On dit encore, pour justifier cette disposition, que la partie postérieure de la sole étant exposée à la plus grande chaleur, est plus sujette à s'affaisser que la partie antérieure, de sorte que si les moufles étaient placées sur un plan d'abord horizontal, elles pourraient, au bout d'un certain temps, pencher vers le foyer, et il a été reconnu que cette inclinaison serait nuisible à plus d'un point de vue.

En face des moufles sont pratiquées des ouvertures communiquant avec des passages voûtés sous la sole; ceux-ci débouchent, à leur tour, par des galeries à l'extérieur : les résidus des moufles tombent par ces ouvertures et on les enlève sans gêner le travail des ouvriers.

On a calculé qu'un four silésien dure en moyenne deux ans, et qu'il use communément huit moufles par mois.

Dans le tableau suivant, M. Thum donne la moyenne quotidienne des charges, de la consommation de combustible, etc.. d'un four silésien de la Vieille-Montagne :

RELEVÉ DES CONSOMMATIONS EN JUILLET 1857.

N.	CHARGE.		RENDEMENT EN ZINC.		Combustible consommé.	CONSOMMATION	
	Calamine.	Charbon de reduction.	Quantité obtenue.	Rendement pour 100.		de cornues	d'allonges.
	kil.	kil.	kil.		kil.		
1	686	175	272	36.65	1903	0.35	2.3
2	580	150	227	39.20	1808	0.40	2.0
3	780	200	312	40.00	2047	0 37	2.3
4	920	230	349	38.00	2143	0.41	2.4

N° 1. Moyenne quotidienne par fourneau avec 20 moufles.
N° 2. — — — avec 24 moufles.
N° 3. — — — avec 32 petites moufles.
N° 4. — — — avec 32 grandes moufles.

La quantité de charbon de *foyer* consommé par tonne de zinc est de : — N° 1. $6^{ton.}$,99 ; — N° 2. $7^{ton.}$,96 ; — N° 3. $6^{ton.}$,56 ; — N° 4. $6^{ton.}$,14.

Ces résultats, quant à la consommation du combustible, sont en faveur des grands fours; la dépense de main-d'œuvre est aussi proportionnellement moindre. Ainsi la dépense moyenne de main-d'œuvre par 100 kil. de zinc produit est, pour le N° 2, de 4^{fr},98 ; — pour le n° 3, de 3^{fr},62 ; — et pour le n° 4, de 3^{fr},24.

Nous donnons, ci-dessous, le coût moyen de l'extraction de 100 kil. de zinc :

	Francs.
Main-d'œuvre	4.16
Houille (à 9 fr. 60 les 100 kil)	7.33
Moufles	0.62
Produits réfractaires	0.50
Fonte et fer forgé	0.05
	12.66

Pour 1,000 kil., la dépense moyenne par tonne de zinc est donc de 126^{fr},60.

Nous extrayons du mémoire de M. Julien, déjà cité, les indications suivantes, sur les prix de revient, en Silésie.

Prix de revient. — Les ouvriers employés au travail des fours, proprement dit, sont toujours payés proportionnellement à la quan-

tité de zinc produit; les tarifs varient naturellement avec la teneur du minerai, et on s'arrange pour que les journées de travail ressortent en moyenne à 2fr,20 pour le maître fondeur, et à 1fr,80 pour les aides; les manœuvres employés aux transports intérieurs et à la surveillance des grilles reçoivent 1fr,25. Il y a trois ouvriers par four: un maître fondeur et deux aides. Les ouvriers mouleurs qui pétrissent eux-mêmes leur pâte, reçoivent 0fr,90 par moufle, et, dans le cas contraire, seulement 0fr,60.

On charge par four, en vingt-quatre heures environ, 7 à 8 quintaux de calamine, et on obtient de 1q,06 à 1q,16 de zinc, ce qui donne un rendement de 15 à 16 pour 100. Ce rendement, pour un minerai donné, dépend en grande partie de l'habileté et des soins de l'ouvrier, mais il dépend aussi de l'état du four; on a remarqué qu'un vieux four produit toujours moins qu'un four neuf, acheminé depuis quelque temps.

Le prix moyen des différentes espèces de calamines traitées est de 1fr,55 le quintal pris à la mine, dont le transport coûte environ 0fr,33; soit 1fr,88 à pied d'œuvre.

On consomme 20 quintaux de combustible par quintal de zinc produit; en 1838, la consommation n'était en moyenne que de 10 quintaux. Cette différence, énorme par rapport au rendement de la calamine, tient à l'appauvrissement du minerai, qui a diminué dans le rapport de 5 à 2.

Le prix de la houille est de 6 à 7 fr. les 1,000 kil.

Le nombre des moufles consommées par 1000 kil. de zinc, est de 3 à 3,5 et celui des chaudières de refonte dix fois moindre. Une moufle coûte environ 5fr,70, et une chaudière 6fr,20. On compte en moyenne, du moins pour les fours nouvellement construits, sur une dépense de 3,000 fr.; et pour la partie correspondante du bâtiment sur 4,000 fr. A Lydognia, et en général dans toutes les vieilles usines, la dépense est notablement moindre.

En 1857, les usines de Lydognia appartenant au gouvernement prussien qui les exploite ont produit 8,950 quintaux de zinc en lingots, dont voici d'autre part le coût:

PRIX DE REVIENT A LYDOGNIA

	Francs.
Main d'œuvre	62.645
Matériaux divers : moufles, chaudières de refonte, argile ordinaire et réfractaire, fer en barres, fonte, réparations d'outils, etc.	33.076
Calamine	240.476
Combustible	127.960
Frais généraux (intérêt du capital de premier établissement et du capital de roulement, à 5 0/0	26.710
	490.867

Ce qui donne par quintal de zinc... $54^{fr},84$

Dans ce chiffre est compris l'intérêt à 5 pour 100, d'un capital de 534,218 francs, s'élevant à 26,710 francs. Le prix de revient réel par quintal, en y comprenant le coût du minerai, est par conséquent de : $\frac{490,867\,fr\ 26,710\,fr}{8950} = 51^{fr},86$.

Ces chiffres ne représentent pourtant pas la dépense effective, car, d'une part, le gouvernement prussien perçoit une redevance de 5 pour 100 sur toute la production des calamines de Silésie, et la plus grande partie de ce minerai est traitée aux usines de Lydognia ; d'autre part, la houille employée vient de la mine royale, de Kœnigsgrübe, et elle a été cotée au prix marchand de 1857, époque à laquelle elle était fort chère. La calamine ne coûte donc rien au gouvernement, et la houille, beaucoup moins que le chiffre porté dans le compte des frais.

M. Julien a, dans son mémoire, donné les renseignements suivants sur le prix de revient des usines particulières de la Compagnie Silésienne :

PRODUCTION DU ZINC.

ANNÉES.	PRODUCTION EN QUINTAUX MÉTRIQUES.		
	Production totale.	Production par jour et par four.	Rendement moyen de la calamine.
1857	74.707	1.15	14.93
1858 (1er semestre)	41.175	1.11	14.01

CONSOMMATION DE MOUFLES ET DE CHAUDIÈRES DE REFONTE PAR QUINTAL MÉTRIQUE DE ZINC.

	1857.	1858 (Premier semestre
Moufles	0.35	0.36
Chaudières de refonte	0.04	0.05

PRIX DE REVIENT DU QUINTAL DE ZINC.

	1857.		1858 (Premier semestre)
	fr. c.		fr. c.
Main d'œuvre	6.17		6.15
Combustible	11.18		12.10
Calamine { à la mine 10fr.46. transport 2 ,00. }	12.46	10.43 2.18	12.61
Matières réfractaires, briques, argile, etc.	1.80		1.83
Fer en barre, fonte, etc.	0.34		0.32
Réparations	1.36		1.04
Frais généraux	1.25		1.31
Prix de revient	34.56		35.36

La petite augmentation dans le prix de revient de 1858 tient au rendement moindre du minerai.

La différence, entre le prix de revient de l'usine de Lydognia et celui des usines de la Compagnie Silésienne, est plus apparente que réelle. Cette Compagnie possède des mines de calamine et de houille, et, dans le prix de revient, ces matières premières figurent pour une valeur précisément égale aux dépenses de l'exploitation, tandis, que, dans le prix de revient de l'usine de Lydognia, ces mêmes matières sont évaluées au cours marchand du jour. De plus, Lydognia compte la houille à 7fr,30 les 1,000 kil., tandis que la Compagnie silésienne ne la porte qu'à 5fr,61.

De même, la calamine de l'usine de Lydognia, quoique donnant un rendement beaucoup plus considérable, 16,92 pour 100, au lieu de 14,93, est évaluée à 26fr,71 par quintal de zinc produit, soit une différence de 14fr,25 en plus du chiffre de la Compagnie silésienne.

Si l'on retranche de 54,84 la différence totale (3,28 + 14,25), soit 17,53, tenant à ces deux causes, on trouve pour prix de re-

vient du quintal de zinc, à l'usine de Lydognia, 37fr,31, nombre tout à fait comparable à 34fr,56, chiffre que donnent les usines de la Compagnie Silésienne. Il est cependant un peu plus élevé, et la différence 2fr,75 se répartit ainsi : main-d'œuvre, 0fr,82 ; réparations, 0fr,19, et frais généraux, 1fr,74.

MÉTHODE BELGE

Cette méthode a été employée pour la première fois dans les environs de Liége, au commencement de ce siècle, de 1804 à 1805 (*) ; on traitait exclusivement des calamines qui s'y rencontraient autrefois en dépôts assez considérables. La construction du four et les appareils de distillation sont au fond restés les mêmes jusqu'à ce jour, bien qu'ils aient subi dans quelques usines, de très-légères modifications.

Nous avons examiné et comparé bon nombre de descriptions de ce procédé, et nous avons eu à notre disposition les croquis cotés (1) de l'un des meilleurs types de la Vieille-Montagne. Des usines à

(*) C'est à l'abbé Dony que l'industrie est redevable de ce procédé, qu'il découvrit fortuitement dans des circonstances qu'il est intéressant de rappeler.

Parmi les divers appareils qu'on avait construits, se trouvait une espèce de four à réverbère, où l'on cherchait à réduire la calamine par une simple fusion. Mais comme on n'obtenait aucun résultat, on supposa que la température était trop faible, et un ouvrier imagina, pour l'élever, de mélanger du charbon au minerai. Afin d'examiner ce qui se passait dans le four, on avait percé dans une de ses parois une ouverture à laquelle on avait adapté un pot à fleurs au fond duquel, on le sait, existe d'habitude un petit trou. On vit bientôt, non sans quelque surprise, le zinc venir se condenser en gouttelettes brillantes, à la surface interne de ce vase, la plus proche de la paroi, et se réunir à la partie inférieure ; le condenseur était trouvé et l'on était dès lors en possession du principe qui indiquait la voie qu'on a suivie depuis lors dans la construction des fours liégeois, que nous connaissons aujourd'hui. Que depuis, les fours et les *tubes* ou condenseurs aient changé de formes et de dimensions, quelquefois même sans utilité, le système rencontré par l'abbé Dony,—et amélioré, grâce aux efforts et à la persistance de Mosselman, qui continua son œuvre, et auxquels la Belgique doit la création d'une de ses industries, devenue entre toutes, si florissante, — n'a été perfectionné, si ce mot est permis, que dans quelques détails insignifiants, car on n'a rien changé à la méthode primitive. Tel changement qu'on a préconisé, ces derniers temps, le four à 90 creusets par exemple, au lieu de 42 à 46, avait déjà été construit à Moresnet, dès l'année 1817. (*Les traducteurs*).

(1) Ces dessins sont dus à l'obligeance de M. Eckhart. M. Thum a récemment publié une description des usines et des procédés de la Vieille-Montagne, dont nous avons fait notre profit. *Ueber den Zinkhüttenbetrieb der Altenberger Gesellschaft*, par l'ingénieur W. Thum, *Berg. u. hüttenm. Zeit.* 1859-1860.

zinc considérables, renfermant à la fois des fourneaux belges et silésiens, ont été établies, il y a peu de temps près de Swansea, par M. Hussey Vivian. En 1848, il existait des fourneaux anglais, belges et silésiens, dans les usines exploitées alors par feu M. Vivian, mais nous n'avons vu fonctionner que les premiers. Les gravures explicatives de cet ouvrage ont été exécutées sur les dessins d'un des

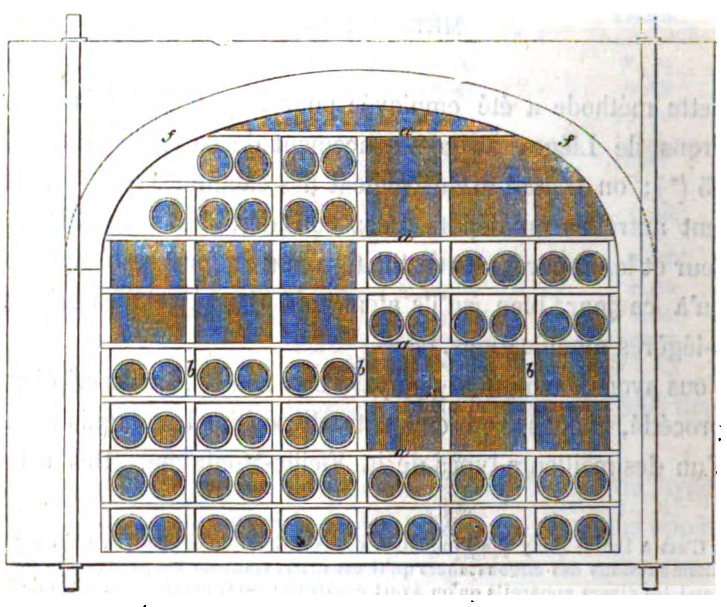


Fig. 69.—Four belge. Élévation de face. Le four est représenté rempli partiellement de creusets; les espaces rectangulaires ombrés indiquent les compartiments vides.

plus grands fours belges qu'on ait encore établis ; nous avons tout lieu de les croire exactes. La réduction s'opère dans des creusets en argile réfractaire, fermés à un bout et ouverts à l'autre qu'on appelle la bouche, ou mieux la gueule. A la gueule, s'ajuste un tube d'argile ou de fonte, c'est le condenseur, àl'extrémité duquel s'adapte un tuyau en tôle.

Creusets et *allonges*. — Les creusets sont cylindriques, *c*, *c*, *c*, figures 69 et 71. Ils sont composés des mêmes matières, et façonnés dans des moules construits sur le même principe que ceux de la méthode silésienne. Les tubes d'argile, ou condenseurs, ont la forme et les dimensions représentées dans la fig. 71.

i, *i*, *i*, etc.; leur section transversale est circulaire. A l'extrémité extérieure de ces tubes, on place des allonges en tôle, appelées tuyaux, dont la forme et les dimensions sont aussi repré-

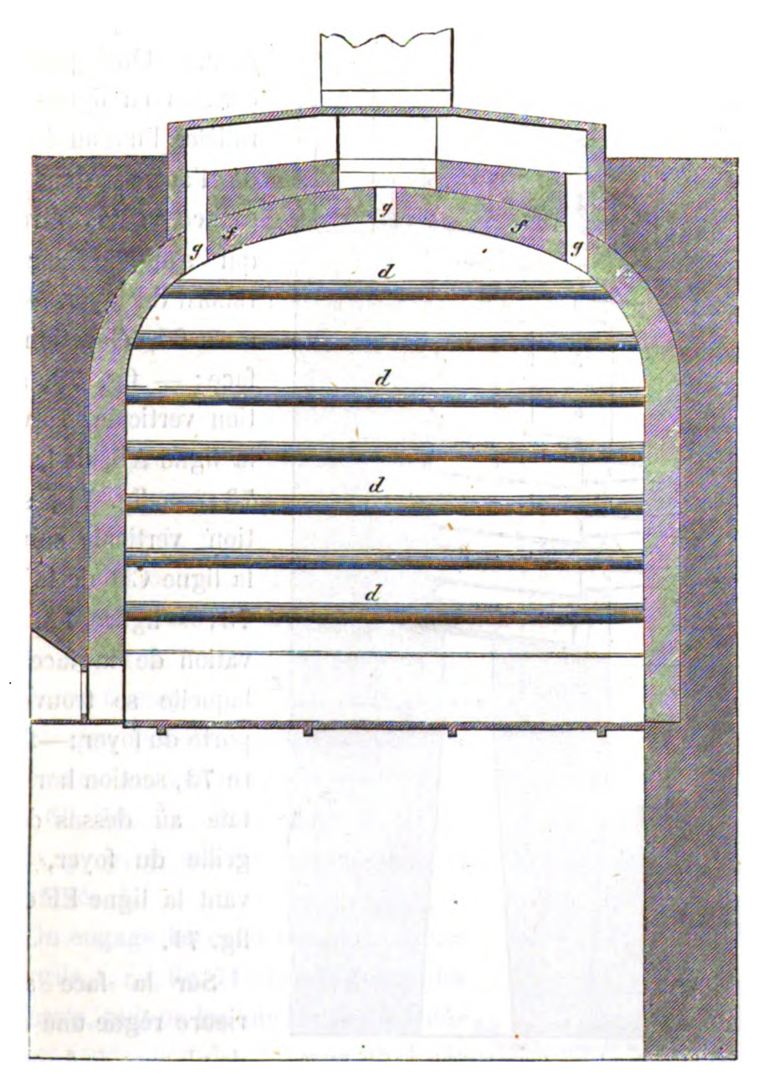


Fig. 70. — Four belge. Coupe verticale suivant A B, fig. 73.

sentées dans la fig. 71, *l*, *l*, *l*; au centre de l'extrémité fermée de ces récipients, *m*, existe une petite ouverture. On a reconnu que cet appareil pouvait remplacer, avec avantage,

le simple condenseur d'argile déjà décrit, en usage à Stolberg.

On doit, quand on remplace les vieux creusets, observer les mêmes précautions que dans la méthode silésienne.

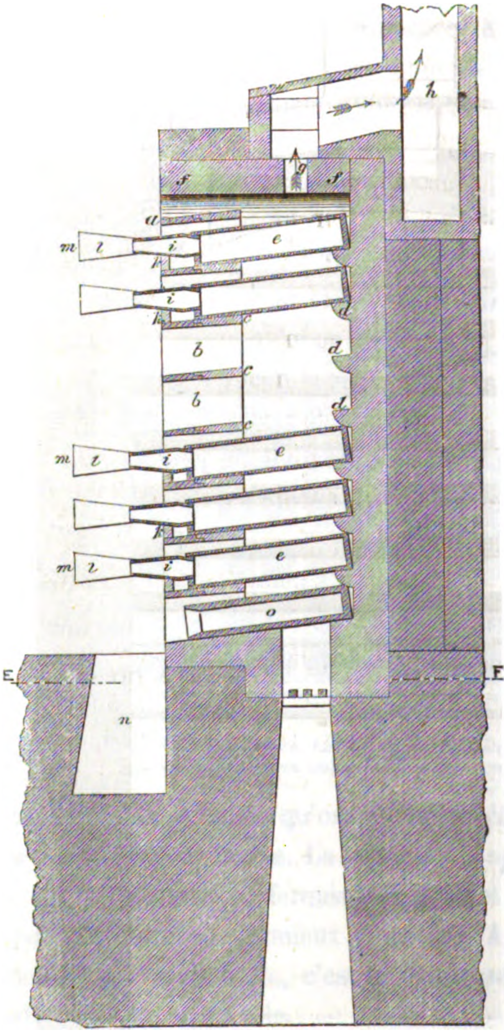


Fig. 71. — Four belge. Coupe verticale sur C D, fig. 73.

Description du four. — On dispose les cornues en lignes parallèles, l'une au-dessus de l'autre, dans un espace voûté, étroit, qui s'appuie sur le rebord du foyer. — Figure 69, élévation de face ; — fig. 70, section verticale, suivant la ligne AB, de la fig. 73 ; — fig. 71, section verticale suivant la ligne CD de la fig. 73 ; — figure 72, élévation de la face sur laquelle se trouve la porte du foyer ; — figure 73, section horizontale au dessus de la grille du foyer, suivant la ligne EF de la fig. 71.

Sur la face antérieure règne une série de plaques de fonte, légèrement inclinées en avant, *a*, *a*, *a*, fig. 69, 71. Ces plaques sont maintenues à égale distance, par des briques réfractaires disposées verticalement, sur champ et à angle droit avec le long axe du foyer, *b*, *b*, *b*, fig. 69, 71. Sur le bord supérieur et postérieur

de ces briques, à l'endroit où elles forment saillie derrière les plaques en fer, on place presque horizontalement d'autres briques, *c, c, c*, etc., fig. 71. Les bords antérieurs de ces dernières reposent sur les bords postérieurs des plaques de fer, comme on le voit fig. 71.

On obtient ainsi une série de compartiments rectangulaires, pouvant contenir chacun deux creusets. Le mur postérieur du four présente une série de banquettes saillantes sur lesquelles reposent les culs des creusets, *d, d, d*, etc., fig. 70, 71. On donne aux creusets une légère inclinaison vers l'avant, *e, e, e*, fig. 71. Au moyen de cette disposition, toutes les scories qui peuvent se produire pendant la marche du four, glissent de la partie *la plus chaude* vers la partie *la plus froide*, où elles sont moins nuisibles. On lute soigneusement, avec de l'argile, les interstices autour de l'orifice des creusets, de manière à empêcher, aussi complétement que possible, l'accès de l'air extérieur. Au sommet de la voûte, *f, f*, fig. 69, 70, 71, se trouvent trois carnaux, *g, g, g*, qui débouchent dans la cheminée *h*.

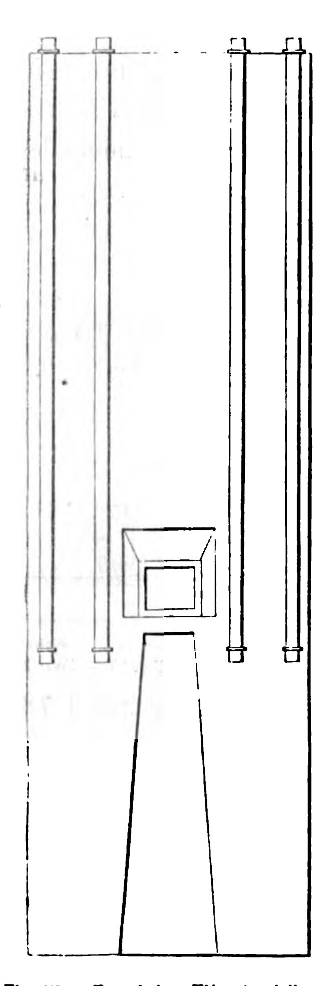
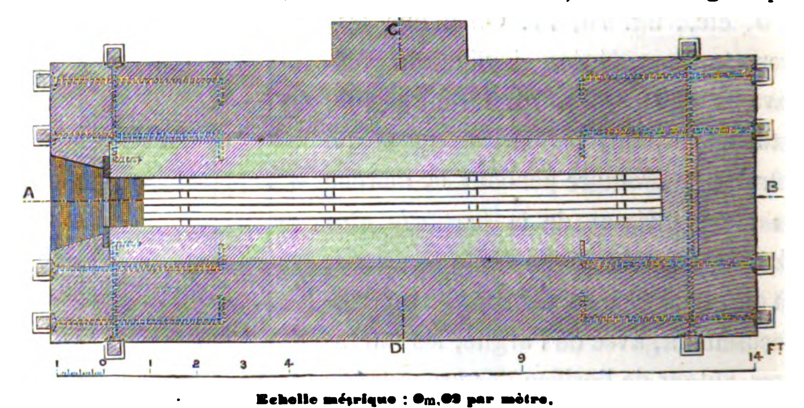


Fig. 72. — Four belge. Elévation à l'extrémité près de la porte du foyer.

On engage les condenseurs ou tubes d'argile, *i, i, i*, fig. 71, dans la gueule des creusets, puis on les lute; la partie antérieure repose sur des briques, *k, k, k*. Immédiatement au-dessus du foyer et reposant sur ses parois se trouve un rang de creusets épais, vides, *o*, fig. 71, qui agissent comme un écran, afin de protéger, contre la trop grande chaleur de cette partie du four, le rang de creusets immédiatement

placés au-dessus. Au dessous et à l'avant de la sole, se trouve une fosse, *n*, fig. 71, qui sert de récipient aux résidus des creusets. Toutes les parties intérieures du four sont construites en bonnes briques réfractaires; le fourneau est solidement maintenu par des armatures et des tirants en fer. Les fours de réduction forment ordinairement un massif de quatre fours accolés, desservis par une cheminée divisée en quatre compartiments et placée au centre du massif au sommet des pieds droits.

Le fourneau représenté ici, diffère beaucoup, quant à la grandeur et aux dimensions, de celui de Moresnet, décrit et figuré par



Echelle métrique : 0m,03 par mètre.

Fig. 73. — Four belge. Coupe horizontale suivant E F, fig. 71.

M. Thun. Il contient 78 creusets, sans compter ceux du rang inférieur; il a environ $3^m,30$ de longueur, et $3^m,85$ de hauteur, de la sole à la clef de la voûte; et $1^m,20$ de profondeur, mesuré à l'intérieur : celui de M. Thun ne contient que 61 creusets, sans compter les creusets vides du rang inférieur; il a environ $2^m,40$ de longueur, $3^m,15$ de hauteur, et $1^m,95$ de profondeur intérieure. Les creusets du premier rang, ont $1^m,05$ de long, et $0^m,20$ de diamètre extérieur; et ceux du dernier ont $0^m,97$ de longueur seulement, et $0^m,20$ de diamètre intérieur.

Le tube en argile et l'allonge en tôle employés à Moresnet diffèrent, quelque peu, de ceux qui sont représentés dans nos gravures. Dans le four de Moresnet, les trois tablettes supérieures, *a*, *a*, etc. sont en fonte.

En 1857, on a essayé à Angeleur, au moyen d'une hotte en tôle placée au-dessus de la face antérieure du four, et dont l'extrémité communiquait à la cheminée, par un large tuyau en tôle, de récolter les vapeurs de zinc qui, malgré les allonges adaptées aux tubes, s'échappent dans l'atmosphère. Cette tentative n'a pas réussi; on ne recueillait pas de quantité appréciable d'oxydes, et les ouvriers souffraient énormément de la chaleur.

Nous empruntons, au mémoire de M. Thum, quelques détails sur l'exploitation des fours belges en 1857.

Le seul minerai traité à Moresnet est la calamine; on la grille dans des fours circulaires de $2^m,20$ de diamètre au gueulard; de $2^m,95$ de diamètre au ventre, qui est située à $2^m,14$ du sommet; son diamètre au fond, où se trouvent quatre ouvreaux servant à retirer le minerai grillé est de $1^m,70$. Le fond du four, haut de $1^m,05$, est conique; du sommet du cône au gueulard, la hauteur totale du four est de $5^m,35$.

Le minerai est cassé en morceaux d'une grosseur moyenne de $0^m,15$; la charge se compose de couches alternées, de houille sèche de qualité inférieure, et de minerai. On retire le minerai calciné de quatre à six fois par vingt-quatre heures, et pendant cette période on passe en moyenne 25,000 kil. de calamine. La consommation de houille représente 3 à 4 pour 100 du minerai calciné. Le menu recueilli dans la préparation du minerai, est calciné dans des fours à reverbère. On a recours, dans ce but, à de grands fours à deux soles superposées, ainsi qu'à des fourneaux plus petits, chauffés par les gaz perdus des fours de réduction : ils sont installés au sommet et un peu à l'arrière de ces derniers.

La construction des fours à double sole ressemble à celle des fours de grillage décrits précédemment. Les soles légèrement elliptiques ont 5 mètres de longueur sur $2^m,20$ dans leur plus grande largeur. On sèche d'abord le minerai sur le sommet du four, puis on le fait tomber, à l'aide d'une trémie, sur la sole supérieure, où il est chauffé et soigneusement râblé pendant six heures, après quoi, on le fait passer sur la sole inférieure, où il est calciné de nouveau pendant

le même temps. Un four de ce genre calcine en 24 heures environ 8,000 kil. de calamine.

On broie l'argile et la calamine à l'aide de meules verticales en fonte, accouplées, qui roulent sur des plateaux en fonte. Ces meules ont $1^{m},60$ de diamètre et environ $0^{m},35$ de table; elles pèsent chacune 3,200 kil. Une paire de meules peut, avec une dépense de 3 chevaux de force, broyer en douze heures, de 15,000 à 18,000 kil. de calamine calcinée, et autant d'argile.

Les creusets se font à la main; un ouvrier peut en fabriquer de 18 à 20, par jour. Après le séchage et la cuisson, prêts à servir, ils coûtaient, en moyenne, de 2 fr. à $2^{fr},10$ la pièce. Dans les usines d'Angeleur et de Saint-Léonard, en Belgique, les creusets se font de la manière suivante : un moule cylindrique, divisé dans sa longueur en deux segments égaux pouvant se relier solidement entr'eux, est rempli jusqu'à ras du bord d'argile, et placé sous une machine à forer qui évide l'intérieur. Deux machines peuvent faire environ 260 creusets, en douze heures. Le prix du creuset, après séchage et cuisson, n'est que de $1^{fr},60$. Un ouvrier peut établir, en douze heures, de 100 à 110 tubes d'argile ou condenseurs, coûtant en moyenne, de $0^{fr},14$ à $0^{fr},16$ chaque. A la même époque, en 1857, la tonne des meilleures briques réfractaires valait $55^{fr},19$.

Chargement. — On humecte, avec un peu d'eau, la calamine finement pulvérisée qui contient à peu près 50 pour 100 de zinc métallique, et on la mélange intimement avec des matières carbonacées; on charge avec ce mélange les creusets deux fois par jour, matin et soir. La matière carbonacée se compose d'escarbilles et de la houille la plus sèche, à laquelle on peut ajouter avantageusement la moitié de son poids de poussier de coke; ces matières doivent être aussi pures que possible de soufre. Avant de charger un creuset, on en retire le tube dont on râcle le résidu intérieur, en même temps on enlève autant qu'on le peut les scories adhérentes au creuset. Les matières tombent en sortant dans le crassier, *n*, fig. 71, d'où elles sont ensuite transpor-

tées au dehors. Pour charger les creusets les plus élevés, les ouvriers se servent d'une plate-forme mobile, munie de marches, qu'ils avancent près du four.

Après le chargement, le tube, enduit d'argile, s'ajuste à la gueule du creuset et on le cale en dessous avec une brique, *k*, fig. 71. Les allonges en tôle se placent sur les tubes, dès que les vapeurs de zinc commencent à se montrer. Au bout de six heures de marche, la plupart des tubes sont remplis de zinc liquide, qu'on retire avec un petit grattoir. Cette opération se répète chaque fois avant de procéder à une nouvelle charge.

Les creusets fendus ou percés se remplacent par des creusets neufs préalablement chauffés jusqu'au rouge blanc dans un four voisin. Le remplacement des creusets a généralement lieu tous les matins.

Les rangs inférieurs des creusets exposés à une plus haute température que les rangs supérieurs, reçoivent une plus forte charge. Les creusets de la zone inférieure du four reçoivent généralement de 12 à 12^{kil},50 et celles de la zone supérieure de 6 à 7 kil. chaque. On charge ordinairement, dans ces derniers, les minerais les moins riches et ceux qui contiennent beaucoup de matières basiques comme l'oxyde de fer qui, à une haute température, attaquerait les creusets, ainsi que les matières très-zincifères qui, par suite de leur richesse, abandonnent leur métal à une chaleur moins intense. Ces matières se composent principalement des résidus provenant des oxydes de zinc, traités dans le fourneau Montefiore, et des croûtes d'oxyde qu'on détache des tubes, où, avec le temps, elles pourraient s'accumuler au point de les obstruer.

Pour détacher plus facilement ces crasses, on a l'habitude, avant de mettre les tubes en place, de les enduire à l'intérieur d'un lait de chaux.

Dans un four tel que celui que nous avons décrit, on traite en 24 heures, à Moresnet, 1,200 kil. de minerai, dont le rendement moyen en zinc, avec un minerai titré à 50 pour 100, est de 450 à 470 kil. y *compris* les oxydes recueillis : on transforme la plus grande

partie de ces oxydes en métal, à l'aide du fourneau Montefiore. Le rendement réel du minerai est de 38 à 39 pour 100.

Le tableau suivant donne la moyenne du rendement d'un four belge pendant 24 heures; cette moyenne est calculée sur les résultats obtenus à l'usine de Moresnet, pendant les quatre premiers mois de 1857.

TABLEAU DES CONSOMMATIONS ET DE LA PRODUCTION

CHARGE.		PRODUIT.		RENDEMENT total pour 100 de zinc.	COMBUSTIBLE ET MATÉRIAUX EMPLOYÉS.			
Calamine.	Matière carbonacée pour la réduction.	Zinc.	oxydes		Houille.	Creusets.	tubes.	Barreaux de grille.
kil.	kil.	kil.	kil.		kil.	Nombre.	Nombre.	kil.
1035	549	371	37	39.0	1479	3.8	11.5	0.3

En admettant que l'agent réducteur consiste entièrement en houille, il résulte de ce tableau qu'il faut 5^{ts},46 de charbon, soit 5^{ts},50 pour une tonne de zinc, quantité qui se réduit à 3^{ts},98, si on fait abstraction de la houille employée pour la réduction. On ne fait pas entrer ici en compte la houille consommée pour la calcination du minerai, non plus que celle qui est employée à la cuisson des creusets neufs; d'ailleurs ce chiffre semble être en réalité très-faible.

On nous a assuré qu'en 1859, dans de grandes usines à zinc de la Grande Bretagne, où la méthode belge était pratiquée, la consommation du combustible s'élevait à 6^{ts},25 de houille par tonne de métal, mais nous croyons qu'on dépassait ce chiffre.

D'après des renseignements précis (nov. 1861), nous savons que dans un de nos grands établissements où les méthodes silésienne et belge sont en usage, et dont la production est d'environ 100 tonnes par semaine, le prix de revient, par la première méthode, s'élève à environ 425 fr. par tonne, et à 450 fr. par la seconde, en y comprenant le coût du minerai, etc.

Des données précédentes, on peut conclure qu'avec un minerai

d'une teneur de 50 pour 100, il y a une perte moyenne de 11 à 12 pour 100. La moitié au moins de cette perte se retrouve dans les résidus; l'autre moitié, résulte, soit de la volatilisation à la sortie des allonges, soit des fuites qui se produisent dans les creusets défectueux, soit du défaut de réduction, ou enfin du zinc laissé dans les résidus, qui est irrévocablement perdu. En supposant qu'on remplace, en moyenne, chaque jour trois creusets, et que chacun reçoive une charge de 10 kil., M. Thum évalue la perte régulière provoquée par la volatilisation à 1,25 pour 100.

Chaque fourneau est desservi par quatre ouvriers: deux fondeurs et deux aides; ils travaillent par brigade de deux et par poste de douze heures. Ils reçoivent un salaire fixe, et une *prime* ou rémunération proportionnelle au rendement en métal. A la fin de chaque mois, outre leur salaire fixe, ils reçoivent la moitié de la prime qu'il ont gagnée; l'autre moitié ne leur est payée que quinze mois après qu'elle leur est due. Cette organisation a pour but d'engager les ouvriers à conserver leur place, de les stimuler à bien entretenir les fours, et surtout de les exciter à chercher à obtenir le maximum de rendement.

MÉTHODE CARINTHIENNE (1)

Ce procédé a d'abord été pratiqué en Carinthie et en Hongrie; mais nous ignorons s'il y est encore suivi.

La réduction se fait dans des tuyaux, ou cornues d'argile, placés verticalement dans une chambre voûtée et chauffée au feu de bois; c'est la chambre de réduction. Ces tuyaux ont 1 mètre de longueur, 112 millimètres de diamètre intérieur à leur extrémité supérieure, 78 millimètres à leur extrémité inférieure; leur épaisseur varie de 6 à 9 millimètres. L'extrémité inférieure de chaque tuyau s'engage dans un pied d'argile, espèce de tube court et vertical, ayant à son sommet un collet carré, pareillement en argile. Ces

(1) *Tagebuch einer metallurgisch-technologischen Reise, durch Mähren, Böhmen*, etc. Von Christian Fürchtegott Hollunder. Nürnberg, 1824, p. 373.

collets forment la sole de la chambre de réduction ; un treillis de barres de fer les supporte, et ils s'emboîtent étroitement les uns dans les autres, comme les morceaux d'une mosaïque. Les tuyaux dûment chargés d'un mélange de minerai et de charbon menu, on ferme leur orifice supérieur, on bouche l'entrée de la chambre de réduction et on allume le feu.

Le zinc, comme dans le procédé anglais, distille *per descensum*, à travers les interstices des pieds des cornues et se condense en gouttes sur des tôles placées à peu près à $0^m,30$ ou $0^m,35$ au-dessous. Une fois le minerai réduit, on laisse refroidir le four, pour permettre aux ouvriers d'y entrer et de préparer une nouvelle charge. Cette marche intermittente produit nécessairement une grande perte de temps et de chaleur. On traite la calamine et la blende indistinctement.

La calamine, calcinée au bois dans des fours carrés, ouverts, est ensuite broyée en poudre fine, puis tamisée.

La blende, après avoir été débarrassée à la main, autant que possible, des pyrites et de la gangue, est grillée avec du fraisil, dans des fours murés ouverts, chauffés au bois. On lave la blende grillée pour dissoudre le vitriol blanc qu'elle peut contenir ; puis on la réduit en poudre fine et on la grille doucement dans un four à réverbère, opération qui demande de huit à douze heures, et exige un râblage presque continu. On mélange ensuite la blende avec du charbon de bois en poudre fine, et avec de la chaux finement pulvérisée préalablement éteinte ; enfin, on pétrit le tout avec de l'eau contenant en solution du sel commun et la partie soluble des cendres de bois. Pour le minerai nécessaire à la charge de 336 tuyaux, on emploie 386 litres de solution de cendres de bois, $11^{kil},80$ de sel commun et 34 kil. de chaux. La quantité de potasse contenue dans la solution est évaluée à $1^{kil},80$.

La potasse et le sel ont pour but de vernir la surface intérieure des tubes, de manière à les rendre imperméables à la vapeur de zinc. Pour rendre la masse moins compacte et pour favoriser la réduction, on introduit dans le mélange, du charbon de bois concassé en

morceaux de la grosseur d'une noisette. Chaque tuyau contient de 2^{kil},25 à 2^{kil},70 de minerai.

Les tuyaux se remplissent avec le mélange indiqué, après avoir été cuits, au moyen d'une petite pelle creuse ; on laisse un vide d'environ 0^{m},10 au sommet. Dans ce vide, on introduit de petits fragments de charbon de bois, sur lesquels on place en travers, d'autres morceaux de charbon trempés dans de l'argile, de manière à fermer complétement l'extrémité du tube. D'autres morceaux de charbon placés à l'orifice inférieur, empêchent la charge de tomber par cette ouverture. Une partie de la chambre de réduction est utilisée pour la cuisson des tuyaux qui doivent servir à l'opération suivante. A Dolach, un seul four contenait 84 tuyaux chargés et 51 vides. A Dognacska, en Hongrie, il n'y avait pas moins de 256 tuyaux dans un seul four (1). On accole ces fours par deux ou par massifs de quatre. Le traitement d'une charge terminé, on laisse refroidir le four pendant un jour ou deux, puis on retire tous les tuyaux ; on remplace les mauvais, et ceux qui sont en bon état servent de nouveau. Le fourneau s'allume à neuf heures du matin, et à sept heures du soir le zinc commence à distiller. Le second jour, vers midi, le métal commence à se produire abondamment ; cependant on ne considère le four en pleine marche qu'à dix heures du soir. Une opération complète dure généralement, de trente à quarante heures. En 1824, on consommait, à Dolach, pour l'extraction d'un quintal de zinc, 180 pieds cubes de bois. Le prix de vente du zinc était alors de 83^{fr},30 le quintal bavarois, c'est-à-dire de 1500 à 1750 fr. la tonne (2).

OXYDES DE ZINC.

Quand on traite les minerais pour en extraire le zinc à l'état métallique, il se produit, ainsi que nous l'avons vu, une quantité considérable de vapeur qui se rassemble, sous forme d'une pous-

(1) Karsten, *Sys.*, t. 4, p. 479.
(2) En adoptant le centner du commerce, soit 51^{kil},34, le prix de la tonne de 1000 kil. est de 1622 fr. (*Note des traducteurs*).

sière grise très-subtile, dans les allonges en tôle emboîtées aux condenseurs des procédés silésien et belge. Cette poussière se compose essentiellement de zinc métallique très-finement divisé, mélangé intimement avec de l'oxyde; on y a aussi reconnu la présence des métaux étrangers qui se rencontrent fréquemment dans les minerais de zinc : tels que, le cadmium, l'arsenic, le plomb et, suivant M. Thum, l'antimoine.

M. Thum a publié l'analyse suivante, qu'il a faite sur les oxydes de zinc provenant des fours Silésiens de Borbeck, ou se traitaient alors la calamine de Wielsoch, en même temps que plusieurs variétés de blende (1) :

Zinc	97.82
Fer	0.16
Plomb	0.23
Cadmium et arsenic	0.08
	98.29

La proportion d'oxygène en combinaison avec les métaux n'est pas donnée.

Dans un passage de son rapport, M. Thum dit, que l'oxyde de zinc est pyrophorique, et dans un autre, qu'il prend feu dans l'air *humide*, où il brûle en s'oxydant (2). Quand on soumet, à une pression déterminée, la vapeur de zinc chauffée à l'abri du contact de l'air, jusqu'au point de fusion du zinc, les particules fines de zinc se réunissent en une masse liquide, en laissant un résidu de 8 à 10 pour 100 d'oxyde de zinc. C'est d'après ces données qu'on a imaginé le procédé dont nous parlerons plus loin, et qui consiste à traiter les oxydes de zinc pour en extraire le métal.

Les particules, excessivement ténues de zinc métallique que contient la vapeur de zinc, ne peuvent pas sans doute s'agglomérer pendant la condensation, par suite de l'interposition d'une petite quantité d'oxyde de zinc. Il est facile de s'expliquer la formation

(1) *Berg., u, hutten, Zeit.*, 1859, p. 409.
(2) *Op. cit.*, p. 408, 409.

de cet oxyde par l'action de la vapeur de zinc sur l'acide carbonique ou sur l'oxyde de carbone qui s'échappent tous les deux en même temps des creusets. Il est possible que l'acide carbonique, en présence du zinc métallique, se dédouble en oxyde de carbone, en produisant une proportion équivalente d'oxyde de zinc. Cette transformation peut résulter, soit d'un changement de température, soit d'une modification dans les proportions relatives d'acide carbonique, d'oxyde de carbone et de vapeur de zinc : ces changements sont non-seulement très-possibles, mais de plus, encore très-probables. M. Thum attribue la formation de cet oxyde à l'action de la vapeur d'eau, qui se dégage de la houille employée comme agent réducteur; mais la production de la vapeur de zinc a lieu également, croyons-nous, quand il ne peut plus exister d'eau dans les cornues. L'oxydation peut donc, jusqu'à un certain point, provenir de la présence de l'air atmosphérique dans l'appareil condenseur; cependant, si nous ne nous trompons pas, n'ayant aucune certitude à ce sujet, la vapeur se forme, même quand l'air atmosphérique a été parfaitement expulsé de l'appareil.

On recommande l'emploi de l'oxyde gris de zinc dans la peinture, spécialement sur les doublages en cuivre des vaisseaux; mais on l'utilise plus généralement, soit en le redistillant avec un mélange de matières carbonacées dans le four de réduction, soit en l'ajoutant simplement à la charge de minerai; ou enfin en la soumettant à un traitement spécial dans le four Montefiore. Si on adopte le premier traitement, on court le risque d'obtenir du métal impur, par suite de la présence des métaux étrangers contenus dans les vapeurs de zinc; aussi on préfère le second moyen, l'influence des métaux étrangers étant presque nulle, par suite de leur diffusion dans une masse considérable de zinc.

FOUR MONTEFIORE (1).

Le vase ou pot dans lequel on réduit les oxydes, est un cylindre creux, fermé à l'extrémité inférieure sur laquelle il repose,

(1) Bréveté en Angleterre, au profit de Jacob Levi Elkin, A. D., 1856, n° 2796.

et ouvert à la partie supérieure servant de bouche; il est profond d'environ 0m,675, avec un diamètre de 0m,175 à 0m,20. Sur un des côtés du fond, on ajuste, à angle droit, un tube dont le calibre s'élargit vers le point de jonction. Le cylindre et le tube, placés en saillie horizontale, sont en argile.

On dispose verticalement sur deux rangs, ces cylindres dans une chambre rectangulaire; un mur les sépare. Le fond des creusets repose sur la sole qui est plate, et au-dessus de laquelle règne un foyer voûté s'étendant dans une direction parallèle aux deux rangs de creusets. Des carnaux traversant la voûte du foyer et pénétrant dans la chambre, permettent de distribuer une chaleur égale. Les extrémités des tubes horizontaux traversent les murs latéraux de la chambre, de manière à arriver à l'extérieur. La voûte de la chambre est plate et percée d'ouvertures correspondant à la gueule des cylindres, ce qui rend ces derniers facilement accessibles du dehors.

Des morceaux cylindriques d'argile faisant fonction de pistons, s'adaptent aux creusets; de longues tiges de fer solidement emmanchées aux pistons et s'élevant bien au-dessus de l'ouverture des creusets, passent à travers des ouvertures ménagées dans des barres de fer fixées, à une hauteur voulue, au-dessus du sommet du four : à l'extrémité libre de ces tiges s'adaptent quatre barres en croix qui servent à les manœuvrer; on peut ainsi aisément, ou abaisser les pistons, ou leur donner un mouvement circulaire.

Une fois le four chauffé, et les ouvertures des tubes horizontaux bouchées avec de l'argile, on met l'oxyde de zinc dans les pots, et on le presse avec les pistons. On chauffe doucement pendant deux ou trois heures, en exerçant, de temps à autre, une certaine pression avec les pistons, auxquels on donne un mouvement rotatoire; le zinc se réunit alors en masse liquide au fond des creusets, d'où on peut le retirer en débouchant simplement les tubes horizontaux. On traite environ 20 kil. d'oxyde de zinc par pot et par opération ; dans un four contenant douze de ces pots, on peut donc traiter en douze heures de 700 à 900 kil. d'oxyde de zinc.

On a reconnu que le zinc dû à ce procédé, n'était pas plus pur que celui qu'on obtient de la distillation directe.

A Borbeck, où l'on brûle de la houille contenant du chlorure de sodium, de beaux cristaux transparents de chlorure de cadmium se déposaient en quantités très-sensibles autour de l'orifice des tubes horizontaux des fours Montéfiore (1). Un spécimen d'oxyde, recueilli en 1859, sur les voûtes, proche des condenseurs des fours à zinc anglais, a été analysé, imparfaitement il est vrai, dans notre laboratoire par M. Weston ; cet oxyde avait une couleur gris brun sale et provenait d'un minerai de blende : en voici les résultats :

Oxyde de zinc	46.70
Oxyde de cadmium	16.23
Sesquioxyde de fer	4.45
Alumine	0.75
Chaux	1.43
Soufre	0.82
Acide sulfurique	2.85
Matière organique (carbonacée)	10.01
Eau hygroscopique	1.98
Résidu insoluble indéterminé	7.94
	93.16
Perte	6.84
	100.00

Des matières étrangères contenues dans le zinc, et de leur influence sur ses qualités industrielles.

Le zinc n'est jamais pur, et ses qualités sont très-variables ; Karsten a recherché la composition de divers zincs du commerce en s'appliquant à constater l'action des différents métaux sur leurs qualités (2).

Soufre. — Aucune trace de soufre n'a jamais été découverte dans les nombreux échantillons examinés par cet observateur.

(1) Thum. *op. cit.* p. 409.
(2) *Ueber die Beimischungen welche die Festigkeit des zinkes vermindern.* Archiv. 1842, t. 16. p. 597-632.

Cependant, d''après le docteur Alfred Taylor, le zinc contient généralement du soufre; et Éliot et Storer en ont trouvé une très-petite quantité dans tous les échantillons qu'ils ont analysés.

Arsenic. — Les recherches de Karsten n'ont porté que sur des zincs de Silésie qui se criquaient au laminage; il n'y a découvert aucune trace d'arsenic. Schauffele dit avoir trouvé de l'arsenic dans plusieurs spécimens de zinc; il les a dosés par la méthode de Jacquelain, qui consiste à faire passer à travers une solution d'or, l'hydrogène dégagé par l'action de l'acide sulfurique étendu sur le zinc. Il a trouvé les chiffres suivants (1) :

	Arsenic contenu dans 1000 parties de zinc
Zinc de Silésie	0.0085
Id. la Vieille-Montagne	0.00522
Id. (mine de Corfali)	0.00457
Id. Français	0.019

Éliot et Storer paraissent avoir étudié la question avec beaucoup d'attention. Ils contestent l'exactitude des procédés de Schauffele et ne considèrent pas comme satisfaisants ses résultats. La conclusion à laquelle ils sont arrivés après une longue série d'expériences sur différents échantillons de zinc est : « qu'une grande « quantité de zinc du commerce ne contient pas d'arsenic, ou du « moins n'en contient pas une quantité appréciable aux réactifs les « plus sensibles. » Un échantillon de la Vieille-Montagne ne renfermait pas d'arsenic, tandis qu'un autre en a présenté des traces significatives. On a trouvé de l'arsenic dans des zincs de Silésie; dans du zinc provenant de blende, traitée par la méthode anglaise aux usines de Royal-Mines, près Neath; dans du zinc de blende (procédé silésien), traité par MM. Dillwyn et Ce, à Swansea ; dans du zinc extrait du silicate de zinc à Wrexham; dans du zinc des usines de MM. Vivian, à Svansea. Un échantillon de zinc de Pensylvanie était parfaitement privé d'arsenic, tandis qu'un autre en

(1) Liebig u. Kopp, *Jahresb.* de 1850 p. 320.

contenait ; le zinc de New-Jersey, extrait du minerai rouge, contenait une proportion extraordinaire d'arsenic. Des quatre échantillons de zinc anglais analysés, « celui de MM. Vivian contenait « le plus d'arsenic ; 200 grammes donnaient en moins de dix « minutes une énorme tache miroitante d'arsenic, et en quel- « ques minutes de plus, une seconde tache assez grande pour « donner l'odeur caractéristique de ce métal. » (1) Une partie de l'arsenic reste dans le résidu insoluble que laisse le zinc traité par l'acide hydrochlorique ou de l'acide sulfurique étendu.

Étain. — Éliot et Storer ont constaté à l'évidence la présence de l'étain dans le zinc de New-Jersey et dans celui de MM. Vivian. Dans d'autres ils n'en ont pas trouvé, ou n'en ont trouvé que de « faibles traces. » Karsten a constaté que le meilleur zinc de Silésie ne renfermant qu'un pour cent d'étain, était cassant à la température à laquelle le zinc est malléable, et qu'il ne pouvait se laminer qu'à une température inférieure, encore les feuilles se déchiraient-elles beaucoup sur les bords.

Bismuth et *antimoine.* — Karsten n'a point constaté leur présence dans le zinc de Silésie.

Cuivre. — Aucune trace, d'après Karsten, dans le zinc de Silésie. Le seul zinc dans lequel Éliot et Storer aient constaté la présence du cuivre, est celui de New-Jersey. D'après Karsten, le zinc contenant un demi pour cent de cuivre, est plus dur et plus cassant que le zinc ordinaire ; il se lamine difficilement et pendant le laminage les feuilles se déchirent facilement et se criquent beaucoup sur les bords, et enfin elles ne peuvent pas s'onduler sans se gercer.

Argent. — Karsten n'en a pas trouvé dans le zincs des Silésie.

Fer. — Le zinc et le fer s'allient facilement ; le zinc contient presque toujours du fer. Karsten n'a jamais trouvé plus de 0,24 pour 100 de fer ; mais un échantillon de zinc de Silésie que nous nous sommes procuré aux laminoirs de M. Lemanski, à Londres,

(1) *Op. cit.* p. 87.

n'en contenait pas moins de 1,64 pour 100 ; il était impropre au laminage. Éliot et Storer ont trouvé 0,21 pour 100 de fer dans le zinc de New-Jersey, et de 0,05 à 0,07 pour 100 dans des feuilles de zinc de Berlin. Les petites taches grises qu'on remarque sur les facettes brillantes d'un lingot de zinc fraîchement cassé, indiquent presque toujours la présence du fer. Ce métal augmente la dureté du zinc, au point qu'au laminage, ce dernier s'échauffe tellement que, pour l'empêcher de se briser, on est obligé pendant l'opération de le laisser refroidir de temps à autre. Avant la recuite, ces feuilles sont toujours excessivement rigides et dures. D'après Karsten, la présence du fer, dans le zinc qui contient en outre beaucoup de plomb, est très-nuisible ; mais quand le métal est très-chargé en fer et qu'il ne contient que la quantité de plomb qu'on trouve dans les meilleures qualités de zinc, presque complétement purgées de fer, il est, dit-il, tout à fait impropre au laminage. Le fer, dit plus loin Karsten, ne devrait jamais s'élever dans les zincs soumis au laminage à plus de 0,02 pour 100, et la quantité de plomb qui l'accompagne ne devrait pas non plus s'élever au-delà de celle qu'on rencontre habituellement dans les meilleures qualités de zinc. On sépare parfaitement le zinc du fer, en le distillant de nouveau dans des cornues d'argile, et en le préservant de tout contact avec le fer.

Cadmium. — Le zinc brut contient toujours du cadmium. Ce dernier métal étant beaucoup plus volâtil et plus oxydable que le zinc, peut en être séparé, au moins en grande partie, en le tenant simplement en fusion, pendant un temps suffisant, dans un four à reverbère. En 1829, Mentzel a publié un compte rendu des expériences qu'il a faites, aux usines de Lydognia, dans la Haute-Silésie, en vue de rechercher l'action du cadmium sur la malléabilité du zinc (1). Il a trouvé que, bien que le cadmium augmentât la dureté et la fragilité de ce métal, un alliage composé de 85 pour 100 de zinc et de 15 de cadmium pouvait se laminer,

(1) *Karsten's Archiv.* 1829, t. 1, p. 416.

à une épaisseur de deux millimètres environ, sans se briser; et il ajoute, ce qui paraît assez anormal, que cet alliage n'est pas plus cassant que celui qui ne contient que 10 et même 5 pour 100 de cadmium. Il est à croire que la petite quantité de cadmium, renfermée dans les zincs du commerce, n'exerce aucune influence sur leur malléabilité.

Plomb. — Il se trouve généralement, si pas toujours, allié au zinc, et d'après Karsten, dans de proportions qui varieraient de 0,3 à 2 pour 100. La table suivante indique les quantités de plomb trouvées, par Éliot et Storer, dans différents échantillons :

Plomb contenu dans divers zincs.

	pour 100.		pour 100.
Silésien	1.46	De Paris (*a*)	0.106
De la Vieille-Montagne	0.292	De Berlin (feuilles)	1.297
De New Jersey (oxyde rouge)	0.079	De Wrexham (silicate de zinc)	1.192
De Pensylvanie (silicate de zinc)	0.000	De Royal-Mines (blende)	0.823
		De Dillwyn et Cie (blende)	1.601
De la Vieille-Montagne, employé à la Monnaie aux États-Unis	0.494	De MM. Vivian	1.516

(*a*) Vendu par MM. Rousseau frères, comme zinc *pur*.

Le résidu d'un gris noir qu'on obtient en traitant le zinc par l'acide sulfurique étendu, consiste principalement en plomb.

Du zinc et du plomb fondus ensemble, se séparent plus ou moins complétement pendant la solidification; et quand du zinc allié au plomb reste longtemps en fusion sans être agité, celui-ci tend à se précipiter au fond du vase ; on ne peut pourtant pas, par ce moyen, séparer complétement le zinc du plomb.

Les renseignements suivants émanent de MM. Matthiessen et Bose : des mélanges de plomb et de zinc, en proportions variables, ont été successivement fondus dans un creuset de Hesse, placé sur une large flamme de gaz; on remuait l'alliage pendant un quart-d'heure, avec un tuyau de pipe, puis on le laissait en liquéfaction

pendant une demi-heure, en ayant soin de diriger, pendant tout le temps, un jet de gaz enflammé sur la surface des métaux. L'alliage était ensuite versé dans un vase poreux, préalablement chauffé au rouge dans un grand creuset rempli de sable. Le poids de chaque coulée était d'environ 300 grammes (de $0^{m},10$ de hauteur et de $0^{m},25$ de diamètre). Après refroidissement on brisait le vase, et on séparait la partie supérieure du culot, par un coup de marteau donné à l'extrémité inférieure. La solidification des métaux se produisait, ordinairement, deux heures après la fonte. On rechercha si une séparation plus parfaite ne se produirait pas en prolongeant la fusion, mais il n'en fut point ainsi.

Dans les analyses rapportées dans le tableau suivant, on a pris au centre même d'un lingot, un fragment, tantôt de l'extrémité supérieure ou *extrémité zinc*, tantôt de l'extrémité inférieure ou *extrémité plomb*.

TABLEAU DES RÉSULTATS

Zinc et plomb

PROPORTIONS DU MÉLANGE		EXTRÉMITÉ ZINC	EXTRÉMITÉ PLOMB
ZINC	PLOMB	TENEUR EN PLOMB pour 100	TENEUR EN ZINC pour 100
50 pour 100	50 pour 100	1.22	1.62
33,3 »	66,6 »	1.20	1.62
		TENEUR EN PLOMB	
96 »	4 »	1.20	1.47
		TENEUR EN ZINC	
4 »	96 »	1.63	1.79

Des expériences semblables faites sur des alliages de zinc et de bismuth, ont donné les résultats consignés à la page suivante :

TABLEAU DES RÉSULTATS

Zinc et bismuth.

PROPORTIONS DU MÉLANGE		EXTRÉMITÉ ZINC	EXTRÉMITÉ BISMUTH
ZINC	BISMUTH	TENEUR EN BISMUTH pour 100	TENEUR EN ZINC pour 100
50 pour 100	50 pour 100	2.42	13.85
		2.48	» »
		2.39	8.65
		TENEUR EN ZINC	
20 »	80 »	14 »	12.93
		14.1	13.1
		16.3	13.3
		14.1	8.8
		TENEUR EN BISMUTH	
95 »	5 »	2.38	2.40

MM. Matthiessen et Bose ont tiré de ces résultats les conclusions suivantes :

1° A la température produite par un large bec de gaz, le plomb ne dissout que 1,6 pour 100 de zinc, et le zinc 1, 2 pour 100 de plomb.

2° Dans les mêmes conditions, le bismuth dissout de 9 à 14 pour 100 de zinc, et le zinc 2,4 pour 100 de bismuth.

Karsten admet que le plomb peut se trouver dans le zinc à deux états différents : dans l'un il se combine complétement avec le zinc, et dans l'autre un alliage de plomb et de zinc est disséminé dans toute la masse du zinc. Le premier état se présente, dit-on, lorsque la fusion a lieu à une haute température, et que le refroidissement est très-rapide ; le métal ainsi obtenu est dur, se dissout facilement dans l'acide sulfurique étendu, en laissant un résidu pulvérulent de plomb. Le second état se rencontre quand la fusion se fait, de même à une température élevée, mais à la condition que le refroidissement soit lent et graduel ; dans ce cas, le métal est mou, se dissout lentement dans l'acide sulfurique étendu, en donnant un résidu floconneux ou rubanné de plomb, en combinaison avec un peu de zinc. L'action prolongée de l'acide le fait passer à l'état pulvérulent.

Il existe de grandes divergences d'opinions quant à l'influence du plomb sur la malléabilité du zinc, et sur la qualité du laminage : du zinc contenant jusqu'à 3 pour 100 de plomb s'est laminé sans se gercer. Il a été affirmé que du zinc très-mélangé de plomb se laminait beaucoup mieux et plus facilement que celui qui serait plus pur et plus dur, mais aussi que la tenacité des feuilles diminuait en proportion de la quantité de ce dernier métal.

Karsten assure que la présence d'environ 1,5 pour 100 de plomb rend les feuilles de zinc tendres et impropres à la plupart des usages ; il pensait que les différents états de combinaison, qu'il supposait se former entre le plomb et le zinc, peuvent exercer une action sensible sur sa malléabilité ; mais nous avons vu que les seules conditions de température et de refroidissement exerçaient une influence remarquable sur la malléabilité du zinc. Il se pourrait bien faire que dans ses expériences, Karsten ait attribué à la présence du plomb, des résultats dûs exclusivement à des conditions de température.

Quand on prépare du zinc pour le laminage, il faut avoir soin de laisser le plomb s'en séparer, aussi complétement que possible. Avant la coulée, on maintient liquides de grandes quantités de zinc dans un four à reverbère, dont la sole, à partir du pont de chauffe, s'incline de manière à former à l'extrémité opposée, une cavité assez profonde au-dessus de laquelle existe une ouverture par où l'on puise le métal. Le plomb se rassemble au fond de cette cavité en quantité plus ou moins considérable, et s'enlève de temps en temps (*). Il est inutile de

(*) On peut, pour opérer la séparation du plomb, recourir à l'expédient suivant, que nous avons vu pratiquer avec succès.

On étend sur une certaine surface creusée dans le sol de l'usine un lit d'escarbilles et de machefers concassés qu'on recouvre d'une légère couche de sable grossier : l'ouvrier puise dans le récipient, avec une cuillère, une certaine quantité du métal mélangé qu'il lance en l'étalant aussi uniformément que possible sur le lit de sable ; le plomb se refroidissant moins vite, s'infiltre à travers le sable, tandis que le zinc se solidifie immédiatement à la surface supérieure, en conservant à peine quelques traces de plomb. Cette manipulation exige une certaine habileté qu'acquiert vite un ouvrier adroit.

(*Les Traducteurs.*)

faire observer que la fusion a lieu à une température bien inférieure à celle où le zinc s'enflamme.

On place les lingots, pour la refonte, à la partie supérieure de la sole, près du pont de chauffe, où on les laisse fondre graduellement et de manière à empêcher l'oxydation du métal. Si, en versant le zinc dans les lingotières, on y mêle accidentellement du plomb, ce qu'il est assez difficile d'éviter, on le découvre presque toujours en petites plaquettes rondes, semées à la surface inférieure des lingots. Lorsqu'il n'est pas apparent, sa présence se décèle inévitablement sous forme de bandes ou de rubans qu'on aperçoit à la surface des feuilles laminées, y adhérant à peine et qu'on peut en détacher assez facilement.

Les zincs de blende sont plus généralement sujets à ce défaut.

LAMINAGE DU ZINC

La plupart des grandes usines laminent elles-mêmes leur zinc, et cela se conçoit lorsqu'on considère les avantages qu'elles retirent de cette élaboration. Nous ne pouvons entrer à présent dans les détails que comporte ce sujet qui demanderait à être traité, de même que la fabrication du blanc de zinc, d'une manière beaucoup plus complète et plus circonstanciée : nous nous proposons d'y revenir plus tard. Pour le moment nous nous bornerons à indiquer les frais spéciaux de laminage dans quelques usines du Continent.

PRIX DE REVIENT DU LAMINAGE PAR 1,000 KILOGRAMMES.

A. *Moteur à vapeur.*	fr. c.	B. *Moteur hydraulique.*	fr. c.
Main d'œuvre................	11.50	Main d'œuvre.............	9.25
Houille pour la machine motrice :			
1460 kil. à 12 fr. la tonne..	17.52		
Houille pour la refonte et le réchauffage :		Houille pour la refonte, etc. :	
350 kil. à 12 fr. la tonne..	4.20	180 kil. à 15 fr. la tonne..	4.20
Entretien et réparations.......	14.25	Entretien, etc.............	10.75
	47.47		24.20
Perte sur le zinc :		Perte sur le zinc :	
35 kil. à 500 fr. la tonne..	17.50	32 kil. à 500 fr. la tonne...	16 ..
Total.....	64.97	Total.....	40.20

Le tableau suivant, résumant le travail d'une année, dans deux autres usines, indique que le laminage peut être entrepris dans des conidtions encore plus favorables, quoique dans des termes assez différents.

PRIX DES 1000 KIL. DE ZINC LAMINÉ

A. Moteur à vapeur	fr. c.	B. Moteur hydraulique	fr. c.
Refonte : main d'œuvre et combustible	7.90	Refonte	10.25
Laminage : main d'œuvre	8.50	Laminage	9.15
Moteur : charbon à 10 fr. 75 la tonne	7.45		
Réparations et entretien	2 50	Réparations	2.12
Divers : huile, graisse, etc	0.35	Divers	0.31
Frais généraux	5.35	Frais généraux	7.40
	32.05		29.23

Perte sur le zinc : par tonne laminée 35 kil. — Perte sur le zinc : par tonne laminée 28 kil.

Les zincs de la Vieille Montagne ne donnent généralement pas plus de 30 kil. de déchet (oxydes et crasses) par tonne; tandis que ceux des autres usines de la Meuse et de la Prusse en produisent de 40 à 50 kil. et souvent davantage. Ces oxydes sont riches de 75 à 83 pour 100 et rendent au traitement de 65 à 68 pour 100 de métal.

Si on admet que le cours moyen du zinc brut oscille de 450 à 500 fr. la tonne et que le prix moyen des zincs laminés soit de 630 à 650 fr., on comprendra facilement que toutes les usines sont portées à aborder cette fabrication.

En effet le zinc brut valant communément 450 francs la tonne;

Et les frais de laminage s'élevant en maximum de 35 à 40 francs simplement, et à 60 fr. tout au plus en comprenant les déchets, il s'en suit que la tonne de zinc laminé ne ressortira qu'à 490 francs.

C'est donc un bénéfice moyen de 160 fr. en sus de celui réalisé sur le zinc brut, que le fondeur obtient, lorsque les zincs laminés se vendent au cours moyen de 650 francs seulement.

(Les Traducteurs).

Comparaison des méthodes d'extraction.

Pour être à même de discuter la question d'une manière péremptoire, il serait nécessaire d'avoir des données plus précises et bien plus nombreuses que celles que nous possédons actuellement. On a beaucoup écrit à ce sujet ; on est arrivé à des conclusions différentes et différentes aussi sont les raisons alléguées en faveur de telle ou telle méthode. Il est toutefois des points sur lesquels toutes les personnes expérimentées paraissent être, à peu près, d'accord.

Nous croyons qu'il convient d'étudier la question sous les chefs suivants : consommation du combustible; consommation d'argile réfractaire ; coût de la main-d'œuvre, etc. ; nature du minerai. On écartera de cet examen la méthode carinthienne ; ses désavantages manifestes lui donnant une infériorité marquée sur les trois autres méthodes.

Consommation de combustible. — Elle est plus considérable dans la méthode anglaise que dans les méthodes silésienne ou belge. Nous avons vu que les fours silésiens, traitant des minerais pauvres dont la teneur était au-dessous de 20 pour 100, consommaient moins de houille que des fours anglais traitant des minerais rendant plus de 40 pour 100 : avec des minerais de même nature et de même teneur, la consommation des fours belges est encore moindre que celle des fours silésiens.

Consommation d'argile réfractaire. — A conditions égales, elle est plus élevée dans la méthode belge que dans la méthode silésienne (*). Nous manquons de renseignements exacts sur la consommation de la méthode anglaise.

(*) Il y a pourtant des exceptions : Aux usines de Biberwier, dans le district de Reutte (Haut-Tyrol), que nous avons visitées à deux reprises différentes, en 1845 et en 1857, et où l'on traite des calamines dans des fours du système belge, alimentés au bois, on consommait en maximum *deux creusets* par mois et pas toujours.

(*Les Traducteurs*).

Main-d'œuvre. — C'est, croyons-nous, la méthode belge qui exige le *plus*, et la méthode anglaise le *moins* de main-d'œuvre; dans la première, le travail est beaucoup plus fatigant, et les ouvriers souffrent plus de la chaleur que dans les deux autres méthodes. On dit même que dans la méthode belge, il est quelquefois difficile, pendant l'été, de retenir les ouvriers près des fours; cet inconvénient doit nécessairement augmenter le prix de la main-d'œuvre, comparativement aux deux autres méthodes. D'un autre côté, en un *temps donné*, les fours belges donnent un plus fort rendement; mais cet avantage est plus ou moins compensé par ce fait, que les fours silésiens peuvent marcher plus longtemps, sans réparations, que ceux-ci.

On dit aussi que la conduite d'un four belge exige des ouvriers plus habiles qu'avec un four silésien.

Nature du minerai. — Quand un minerai contient beaucoup de matières étrangères, telles que l'oxyde de fer, qui exerce une action corrosive sur les appareils distillatoires, la méthode belge semble préférable; le contact des scories y est en effet moins prolongé; car on nettoye les creusets plus souvent; de plus, l'inclinaison assez forte de ceux-ci, permet aux scories de couler plus promptement vers les parties inférieures, plus froides, où elles sont le moins nuisibles. Les diverses variétés de blende soumises au traitement sont assez généralement imprégnées d'oxyde de plomb et d'oxyde de fer; ce qui a fait préférer la méthode belge, pour les réduire; mais il faut toujours avoir soin de les broyer fin. La surface interne des creusets est alors plus en contact avec le minerai, que lorsqu'on emploie la calamine, qui est seulement concassée en morceaux de la grosseur d'une noisette. Plus le contact des matières à réduire est développé, plus rapide aussi est la corrosion des appareils : elle est donc moindre dans les creusets belges que dans les moufles silésiennes.

Au dire du docteur Astley Price, on peut empêcher l'action corrosive des minerais sur les creusets, en les chauffant mélangés avec du goudron de houille dans des vases clos, jusqu'à carbo-

nisation du goudron; il a fait breveter ce procédé en 1858 (1); mais dès 1856, MM. George et John Darlington avaient pris dans le même but, un brevet provisoire pour revendiquer le mélange du goudron avec les minerais de zinc (2).

Quant au choix de l'emplacement des usines, il faut non-seulement qu'on puisse se procurer le minerai à un prix raisonnable, mais encore obtenir de la *bonne houille* et de *l'argile réfractaire de qualité toute supérieure* aux mêmes conditions.

D'après les expériences de la Cie de la Vieille-Montagne, l'extraction du zinc ne pourrait se faire dans des conditions rémunératrices que lorsque le prix de la houille ne dépasse pas 15 francs les 1000 kil., et celui de l'argile réfractaire, 35 francs la tonne; et encore, avec ces prix, la teneur du minerai ne doit-elle pas être inférieure à 45 pour 100 (3). Il a été reconnu, dans les usines de cette compagnie, où l'on emploie à la fois les méthodes silésienne et belge, qu'ici l'excès de consommation de houille était compensée là, par l'excès de dépense en argile réfractaire et que les prix de revient, dans les deux procédés, étaient à peu près les mêmes (4). Si donc on connaît les prix réels des argiles réfractaires et de la houille, et leur consommation relative dans chaque méthode, il sera facile de choisir celle qui, à conditions égales d'ailleurs, pourra donner les plus grands bénéfices (*).

Perfectionnements apportés aux méthodes d'extraction.

On a pris plusieurs brevets pour réduire les minerais de zinc dans des hauts fourneaux, et avec des appareils destinés à re-

(1) A. D. 1858. N° 828.
(2) A. D. 1856. N° 1619.
(3) Thum, *op. cit.*, 1860, p. 101. — Cette assertion est très-contestable.
(4) Thum, *op. cit.*, p. 101.
(*) Pour bien apprécier les avantages du système belge sur le système silésien, et vice versa, il faudrait se placer dans les mêmes conditions locales; cette étude ne manquerait pas d'intérêt, mais pour qu'elle soit utile, il faudrait reprendre ce sujet en entier. Tout ce qu'on peut dire aujourd'hui, c'est que la méthode silésienne n'exige pas à beaucoup près des ouvriers aussi exercés que la méthode belge, et que toutes les deux demandent à être perfectionnées bien plus qu'on ne l'a fait jusqu'à ce jour.

cueillir le métal qui se volatilise; mais aucun de ces procédés, croyons-nous, n'a été essayé sur une assez large échelle, et avec assez de suite pour qu'on puisse se prononcer sur leur valeur respective; ce qui est toutefois positif, c'est que pas un n'est encore entré dans la pratique. Bien que les minerais puissent se réduire promptement dans un haut-fourneau, on rencontrerait de grandes difficultés pratiques dès qu'il s'agirait de condenser le métal sans éprouver des pertes trop élevées. L'oxyde de zinc sortant du fourneau, mélangé à un volume considérable de gaz incondensables, il sera toujours très-difficile, sinon presqu'impossible, de condenser le métal, et de le recueillir *économiquement* en opérant sur de grandes masses.

Nous en aurons, plus tard, un exemple concluant, quand nous traiterons de la condensation des fumées qui se produisent dans la fusion du plomb. On a employé des appareils coûteux pour chercher à les récolter, et c'est à peine s'il en est un qui soit assez efficace pour empêcher qu'une énorme quantité de plomb ne s'échappe dans l'atmosphère. Nous verrons aussi qu'on éprouve précisément la même difficulté, dans le traitement du mercure, quand il se volatilise avec les produits gazeux de la combustion.

Sans affirmer qu'on n'arrivera pas un jour à employer avec succès les hauts-fourneaux dans le traitement des minerais de zinc, il faut faire observer que rien encore n'autorise à dire qu'on soit entré dans cette voie. L'expérience que nous avons, aujourd'hui, de la métallurgie du zinc, nous fait croire que les perfectionnements se produiront plutôt dans la construction des fours de réduction et dans une meilleure application de la chaleur. En considérant les appareils à air chaud des souffleries de quelques-unes des grandes usines à fer du pays de Galles, appareils exclusivement chauffés par la combustion des gaz perdus des hauts-fourneaux, il nous est souvent venu à l'esprit que ce mode de chauffage pourrait parfaitement s'adapter aux fours à zinc. La température intérieure de ces appareils est remarquablement uniforme, et il n'y aurait pas de grandes difficultés, paraît-il, pour l'amener au

degré nécessaire à la réduction de l'oxyde du zinc. On nous a affirmé qu'en réglant convenablement l'entrée des gaz et de l'air atmosphérique, on arriverait aisément à fondre les briques réfractaires qui entourent les parois de ces appareils. Il serait donc possible, pensons-nous, de construire des fours de réduction de grandes dimensions, belges ou silésiens, alimentés par ce combustible gazeux; ils réuniraient les conditions les plus favorables à l'extraction du zinc, savoir : une température suffisamment élevée, parfaitement égale et pouvant se régler avec la plus extrême précision.

Il y a quelques années, Mentzel fit construire à l'usine de Lydognia (1) un four silésien à gaz; il dit en avoir été satsifait, mais n'ayant pas trouvé ce fourneau mentionné dans aucune description récente de ces usines, il est à présumer qu'un essai prolongé en aura fait reconnaître les défauts. Ce four ressemblait à un four silésien ordinaire, à l'exception du foyer qui était remplacé par une chambre profonde ou générateur à gaz, pour la production du gaz (Voy. tome I, p. 314). Il existait, dans les parois de cette chambre, plusieurs carnaux se dirigeant de bas en haut et amenant, dans le voisinage immédiat des moufles, l'air nécessaire à la combustion du gaz. Nous pouvons nous tromper en disant que les expériences entreprises aux usines de Lydognia n'ont pas réussi; quoi qu'il en soit, nous avons la ferme conviction que les fours à gaz seront un jour adoptés dans le traitement du zinc. Mais il faut s'attendre à des recherches, à des dépenses énormes, et le succès ne s'achètera, peut-être, qu'au prix de grands et de bien nombreux sacrifices.

Suivant le professeur Brush, on avait traité avec succès le silicate de zinc, ou calamine électrique, aux États-Unis. Aujourd'hui encore, en Angleterre, on rejette comme inutiles, des quantités considérables de ce minerai qui est souvent un des éléments constitutifs de la calamine ordinaire; nous avons reçu, il y a quelques années, de M. J. A. Phillips, un échantillon de zinc

(1) Karsten, *Archiv.* t. II B. p. 23.

obtenu de ce minerai, traité sur une grande échelle dans le nord du pays de Galles. Toutefois, ce zinc n'était pas si complétement débarrassé de fer que nous aurions pu le présumer; ceci tient, sans doute, aux condenseurs employés dans la refonte, mais nullement à la nature du minerai. Nous avons vu que, dans la calamine électrique, l'oxyde de zinc peut *complétement* se réduire par la seule action du charbon de bois, à une haute température; mais on prétend que, dans les fours à zinc ordinaires, le silicate de zinc accidentellement mélangé au minerai est irréductible. Pour effectuer la réduction par le carbone seul, il faut, non-seulement que la température soit très-élevée, mais aussi que le mélange soit très-intime. La meilleure méthode de traiter la calamine électrique consisterait, sans doute, à la mélanger très-intimement avec les agents ordinaires de réduction, auxquels on ajouterait de la chaux, ou un mélange de chaux et d'argile; car ces derniers éléments fourniraient la base nécessaire à la saturation de la silice.

ESSAIS DES MINERAIS DE ZINC

Les analyses peuvent porter sur les minerais et les matières zincifères suivantes, savoir :

la calamine, brute ou calcinée;
la blende, brute ou grillée;
l'oxyde rouge de zinc;
le silicate de zinc ;
les cadmies de hauts-fourneaux ;
les crasses de laminoirs;
les poussières et les crasses des condenseurs;

ESSAIS PAR LA VOIE SÈCHE

Les essais se faisaient autrefois, par la *voie sèche,* en exposant, à une haute température, le minerai mélangé à du charbon de bois ou à tout autre agent réducteur, puis on déterminait le métal par

une pesée ; les résultats sont assez exacts quand les minerais sont riches et ne renferment pas de produits volatils. Quelques essayeurs ont encore recours à ce procédé, et on peut s'en servir utilement quand on n'a pas, sous la main, de réactifs liquides.

Voici comment on procède : on grille à un feu doux 5 grammes de minerai qu'on pèse après le grillage ou la calcination, et on les mélange avec 1gr,00 ou 1gr,05 de poussier de charbon de bois ; il faut tenir compte de la quantité de cendres laissée par le charbon après combustion ; le mélange est exposé à une haute température, pendant environ une demi-heure, dans un creuset d'argile brasqué et luté (1). Le résidu qu'on retire de la brasque est calciné et pesé de nouveau ; on déduit du poids obtenu la quantité de cendres produites par le charbon de bois ; la différence du poids entre la première et la seconde calcination, représente la quantité d'oxyde de zinc réduit et volatilisé. Cet oxyde se compose, en poids, d'une partie d'oxygène et de quatre parties de zinc ; de sorte que la différence du poids entre les deux pesées, moins un cinquième, représente le métal contenu dans le minerai. Un essai de ce genre a donné les chiffres suivants :

	Grammes.
Cinq grammes de calamine pesés après calcination ont donné	3.350
Perte du résidu calciné après l'opération, déduction faite de la cendre du charbon de bois employé	1.030
Perte	2.320
Déduction de 1/5 pour l'oxygène	0.464
Zinc contenu dans 5 grammes de minerai	1.856
ou 37.12 pour 100	

On peut, au creuset brasqué, substituer un creuset d'argile avec son couvercle ; mais, dans ce cas, il faut mélanger au minerai grillé, une plus grande quantité de charbon de bois ou d'agent réducteur carbonacé. Si le minerai renferme beaucoup d'oxyde de fer, celui-ci peut, si la température est assez élevée, se réduire à l'état

(1) La brasque doit être ferme ; un mélange de charbon de bois en poudre et de mélasse donne de bons résultats. (Voir *Creusets*, t. I).

de petits globules de fer, ce qui influe d'autant, sur le résultat (1).

S'il existe du plomb à l'état de galène, il se convertit pendant le grillage en oxyde et en sulfate de plomb, qui chauffé ensuite avec le charbon, se réduit en plomb métallique et en sulfure de plomb; et, en présence du fer, en plomb métallique et en sulfure de fer. Quand il est à l'état de carbonate de plomb, il se change, par le grillage, en oxyde, puis il est réduit par le charbon, et le métal se sépare. Il se volatilise aussi, pendant la fusion, une quantité considérable de plomb et la perte qui en résulte, ainsi que des transformations dont on vient de parler, infirment l'analyse.

Si on opère sur un silicate ou sur un minerai contenant du silicate de zinc, l'oxyde en combinaison avec la silice, est complétement réduit par le charbon de bois; dans les conditions normales, il reste un squelette de silice, qui, s'il y a de la chaux, donne un résidu de silicate de chaux.

Le zinc contenu dans la blende, qui ne renferme pas de produits volatils, peut se doser en exposant à une haute température, dans un creuset brasqué et luté, un poids connu de minerai pulvérisé, mélangé avec une petite quantité de charbon de bois. Si la blende est pure, elle sera complétement réduite et volatilisée; si elle renferme du fer, il se formera un bouton de sulfure de fer. La perte indique la quantité de sulfure de zinc; ce dernier contient 67 pour 100 de zinc.

ESSAIS PAR LA VOIE HUMIDE

Sulfure de sodium.

C'est la méthode la plus directe, à la fois la plus rapide et la plus pratique, de doser les minerais le zinc et celle qui est généralement employée aujourd'hui, dans le commerce; car elle donne, à quelques millièmes près, des résultats exacts. Elle est fondée sur la propriété que possède l'oxyde de zinc de se dissoudre parfaitement

(1) On peut corriger cette cause d'erreur, en retirant les globules de fer avec un aimant, et en les calculant à l'état de sesquioxyde de fer.



dans un mélange d'ammoniaque et de carbonate d'ammoniaque, ce qui fait qu'on peut aisément isoler ce corps d'une foule de combinaisons.

Quand on verse une solution de sulfure de sodium dans une solution ammoniacale de zinc, contenant une petite quantité d'oxyde de fer hydraté, le zinc se précipite sous forme de sulfure blanc de zinc, puis l'oxyde de fer en suspension se noircit par suite du léger excès du sulfure de sodium versé dans la liqueur. En opérant avec une solution titrée de sulfure de sodium, on détermine facilement la quantité de zinc contenue dans un poids donné de minerai.

Cette méthode nécessite l'emploi de liqueurs titrées de sesquichlorure de fer et de sulfure de sodium.

On prépare la *solution diluée de sesquichlorure de fer*, de la manière suivante : on dissout dans de l'acide chlorhydrique 3^{gr},239 d'hématite pulvérisée (Fe^2O^3) ou 2^{gr},267 de fil de fer, dans de l'eau régale; on additionne d'eau jusqu'à ce que la solution représente 0^{lit},568 ; 3^{gr},239 de cette liqueur renferment environ 0^{gr},013 de fer métallique.

Liqueur type. — On dissout, dans 2^{lit},272 d'eau, 90^{gr},682 de monosulfure de sodium cristallisé (NaS, 9HO). Ce sel est très-soluble dans l'eau, et la liqueur, qui doit être claire et incolore, est prête pour l'usage immédiat. Il faut filtrer la solution, ou bien décanter la partie claire qui surnage, pour la débarrasser d'une petite quantité d'un précipité noir, qui se produit quelquefois. Il faut conserver cette liqueur dans des bouteilles de verre, dans la composition desquelles il n'entre pas de plomb ; la décomposition lente à laquelle elle est sujette, exige qu'elle soit titrée tous les trois ou quatre jours. 64^{gr},773 d'une liqueur préparée et employée dans une analyse avait indiqué 0^{gr},649 de zinc; quinze jours après, elle n'indiquait plus que 0^{gr},602 de zinc. En pratique, quand on a beaucoup d'analyses à faire, cette tendance à la décomposition, est sans importance, parce qu'il est facile de titrer de nouveau. On ne prépare, d'ailleurs, que la quantité de liqueur nécessaire à un nombre donné d'analyses. Quand on ne peut se procurer du sulfure

de sodium cristallisé, il faut faire dissoudre, dans un demi-litre, environ 129gr,546 de soude caustique, et diviser la liqueur en deux parties égales. On fait passer dans l'une, un courant d'hydrogène sulfuré jusqu'à saturation complète ; on la mêle ensuite à l'autre, puis on calcule approximativement la dose de sulfure de sodium contenue dans la liqueur ainsi préparée, et on l'étend d'eau jusqu'à ce qu'elle soit ramenée au titre voulu. On peut titrer la solution de la manière suivante : on fait dissoudre deux ou trois morceaux de zinc pur, variant en poids, de 3 à 6 grammes dans des portions séparées d'acide chlorhydrique dilué, et aiguisé de quelques gouttes d'acide azotique ; chaque solution, placée dans un flacon séparé, est étendue d'eau jusqu'à ce qu'elle occupe environ les trois quarts en volume d'un demi-litre environ ; on ajoute successivement à chaque solution 3gr,239 de la liqueur diluée de sesquichlorure de fer, puis on verse, tour à tour, un excès d'ammoniaque dans chaque liqueur. On verse lentement la solution de sulfure de sodium, à l'aide d'une burette graduée, dans les liqueurs ammoniacales refroidies, jusqu'à ce que le zinc soit complétement précipité, et le sesquioxyde de fer floconneux noirci. On lit, alors, sur la burette, le nombre de divisions de la solution employée, et on prend pour type la moyenne de ces nombres ; Par exemple :

Zinc.	Nombre de divisions de la solution à titrer.	200 divisions, ou 64gr,773 de sulfure de sodium représentent :
0gr,381 ont employé.....	117	0gr,651 de zinc.
0gr,5156 — —	159	0gr,648 —
	Moyenne.........	0gr,6495

Marche du procédé. — Il faut chauffer de 0gr,6 à 3gr,1 de minerai avec de l'acide chlorhydrique ou sulfurique additionné d'une petite quantité d'acide azotique, en évitant un trop grand excès d'acide; quand la décomposition est complète, on étend la solution d'une petite quantité d'eau ; on y verse un excès d'ammoniaque et de carbonate d'ammoniaque, et on fait digérer le tout à une douce chaleur pendant vingt à trente minutes ; ensuite on filtre dans un flacon d'un demi-litre et on lave, avec soin, le résidu

que retient le filtre, avec de l'eau ammoniacale chaude. Au liquide ammoniacal filtré, dont le volume doit représenter environ $0^{lit},400$, on ajoute $3^{gr},239$, en volume, de la liqueur de sesquichlorure de fer, préalablement additionnée d'ammoniaque. Quand la liqueur est *froide*, on y verse à l'aide de la burette, lentement et avec précaution, la solution titrée de sulfure de sodium ; on a soin pendant cette opération d'*agiter constamment* la solution ammoniacale, jusqu'à ce que le précipité blanc de sulfure de zinc tourne au gris noir, indice du noircissement des flocons de sesquioxyde de fer en suspension. On lit le nombre de divisions de la solution de sulfure de sodium employée, et cette lecture sert à calculer la quantité de zinc. Par exemple : 200 divisions ou $64^{gr},773$ de liqueur normale égalent $0^{gr},6495$ de zinc; et $1^{gr},295$ de minerai ayant exigé 170 divisions de la même liqueur, on a :

$$200 : 170 :: 0^{gr},6495 : 0^{gr},552.$$
$$1^{gr},295 : 0^{gr},552 :: 100 : 42,63.$$

Le minerai contient donc 42,63 pour 100 de zinc.

Il est préférable d'avoir l'oxyde de fer à l'état floconneux ; il vaut donc mieux ajouter l'ammoniaque à la quantité mesurée de sesquichlorure de fer, avant de le mélanger avec la solution ammoniacale de zinc, car en ajoutant le sesquichlorure directement, l'oxyde de fer se coagule. Au lieu du sesquichlorure on peut employer le tartrate de potasse et de fer ; le fer reste alors en dissolution ; on obtient ainsi de bons résultats, mais ils ne sont pas meilleurs qu'avec l'oxyde de fer floconneux. Il est possible, avec un peu de pratique, de faire des analyses exactes, avec les liqueurs ammoniacales, tenant des quantités variables d'oxyde de fer; il suffit d'arrêter l'analyse au moment voulu, moment qui dépendra naturellement de la quantité de fer que renferme la liqueur ; néanmoins le procédé de l'oxyde floconneux doit être préféré.

Il faut agiter, continuellement, la solution ammoniacale pendant l'addition du sulfure de sodium, autrement, par suite de son contact avec le sulfure de sodium, à mesure qu'on le verse dans la solution, l'oxyde de fer est susceptible de se noircir avant la com-

plète précipitation du zinc. Si l'oxyde de fer se noircit, l'analyse est manquée ; mais on n'a pas à craindre cet accident, dans une expérience bien conduite. Le passage de l'oxyde de fer, du rouge brun au noir, s'observe mieux avec la lumière transmise ; quand il commence à changer de couleur, il faut ajouter le sulfure de sodium, goutte à goutte jusqu'au point convenable, l'oxyde se noircit alors rapidement.

Il existe une légère cause d'erreur, due à ce qu'après digestion dans l'ammoniaque et le carbonate d'ammoniaque, il reste une petite quantité de zinc dans le résidu ; mais elle est sans importance dans la pratique, parce qu'elle se trouve compensée par le léger excès de sulfure de sodium employé à faire virer l'oxyde de fer au noir.

Précautions à prendre en présence des métaux étrangers.

Fer. — Ce métal se trouve souvent dans les minerais de zinc : 1°, dans la calamine, à l'état de sesquioxyde et de carbonate de protoxyde ; 2°, dans la blende, à l'état du sulfure. Quand il ne s'y trouve qu'en petite quantité, les analyses peuvent se faire sans filtration ; mais il vaut toujours mieux filtrer et ajouter, à chaque analyse, une quantité définie de fer. S'il existe en quantité considérable, il peut, au moment de l'addition de l'ammoniaque, retenir une certaine quantité d'oxyde de zinc ; il est alors préférable de laver avant la filtration, après avoir décanté la solution ammoniacale une seconde fois avec de l'ammoniaque et du carbonate d'ammoniaque.

Manganèse.—Il se rencontre dans l'oxyde rouge de zinc, la calamine, etc. ; le carbonate d'ammoniaque, ne sépare qu'une partie du manganèse, mais l'addition de quelques gouttes de brôme, à la solution ammoniacale, décide un précipité complet.

Cuivre. — Il existe quelquefois dans la calamine, à l'état de carbonate, ou dans la blende à l'état de pyrite ; il colore en bleu ou en violet la solution ammoniacale. Quand il n'existe qu'en petite quantité, on peut le séparer facilement, en ajoutant quel-

ques gouttes de sulfure de sodium, à la solution ammoniacale de zinc filtrée *à chaud*, jusqu'à ce que la couleur disparaisse ; ensuite on filtre rapidement : on dose alors le zinc dans la solution filtrée, quand elle est froide. Si le cuivre se trouve en quantité considérable, il faut traiter le minerai par de l'acide sulfurique étendu, et précipiter le cuivre de la solution de sulfate de zinc ainsi obtenue, au moyen d'un morceau de fer bien décapé. Si cela est nécessaire, on peut laver, sécher et peser le précipité de cuivre métallique ; on chauffe la solution, débarrassée de cuivre, avec une petite quantité d'acide azotique pour peroxyder le fer, puis on continue l'analyse ainsi qu'il a été déjà dit.

Plomb. — Se trouve assez souvent, à l'état de carbonate de plomb dans la calamine, ou à l'état de galène dans la blende. Une partie du plomb restera à l'état de sulfate, dans le précipité insoluble : l'ammoniaque et le carbonate d'ammoniaque précipiteront le reste ; le plomb n'influe donc pas sur les résultats de l'analyse.

Argent. — Il se trouve quelquefois dans la blende. Traité par l'acide chlorhydrique étendu, il se dépose dans le résidu insoluble, qu'il faut filtrer *avant* d'ajouter de l'ammoniaque, etc. ; mais il existe rarement, en quantité suffisante pour influer sur l'analyse.

Cadmium. — Il existe quelquefois en petite quantité ; n'étant pas soluble dans la solution ammoniacale additionnée de carbonate d'ammoniaque ; il ne modifie pas les résultats de l'essai.

Analyse de l'oxyde de zinc au moyen d'une solution d'ammoniaque et de carbonate d'ammoniaque.

Cette méthode ne donne que des résultats approximatifs, mais elle est néanmoins utile, quand on n'a pas sous la main de sulfure de sodium. Elle est assez bonne pour les minerais moyennement purs, mais quand il s'y trouve des matières étrangères, surtout de l'oxyde de fer, l'erreur s'accroît en raison de la quantité de fer.

On opère de la manière suivante : On pèse, dans une capsule de porcelaine, de 2 à 5 grammes de minerai finement pulvérisé,

on le calcine complétement dans un moufle ou sur un bec de gaz, et on prend le poids du minerai calciné. On le fait ensuite digérer, à une douce chaleur, pendant environ vingt minutes, dans une capsule ou dans un ballon, avec une solution d'ammoniaque et de carbonate d'ammoniaque; le résidu insoluble est recueilli sur un filtre, lavé avec de l'eau ammoniacale chaude, séché, incinéré et pesé. Le poids de ce résidu, *après* digestion avec l'ammoniaque, etc., déduit du poids du minerai calciné, donne la quantité d'oxyde de zinc dissous; on obtient la teneur du minerai analysé, en en retranchant un cinquième du poids de l'oxyde trouvé, ce cinquième représentant le poids de l'oxygène.

Poids de la blende employée 2gr,5.

	Grammes.
Poids du minerai calciné *avant* le traitement par l'ammoniaque, etc.	2.123
Poids du résidu calciné *après* traitement par l'ammoniaque, etc.	0.39
Perte représentant l'oxyde de zinc dissous par la liqueur ammoniacale	1.733
Déduction de 1/5 pour l'oxygène	0.346
Reste zinc contenu dans 2gr,5 de blende...	1.387
ou 55.48 pour 100.	

Quand le minerai est finement pulvérisé, et qu'il ne contient qu'une petite proportion de matières étrangères, cette méthode ne présente pas de difficultés pratiques; mais quand la quantité d'oxyde de fer ou de matière terreuse est considérable, une portion de l'oxyde de zinc reste dans le résidu. Ce fait se produit surtout en présence de l'oxyde de fer, il vaut alors mieux modifier le procédé ainsi : il faut traiter le minerai, après calcination, avec les acides chlorhydrique et azotique, et ajouter à la solution étendue d'eau, de l'ammoniaque et du carbonate d'ammoniaque; on recueille, sur un filtre, le résidu insolublé et le précipité, on les lave, on les incinère et on les pèse; on déduit ce poids de celui du minerai calciné; on obtient ainsi la quantité d'oxyde de zinc soluble dans la liqueur ammoniacale. Si on analyse le résidu, on verra, qu'au point de vue de la pratique, on peut le considérer comme ne contenant pas de

zinc. Si le minerai contient du silicate de zinc, l'oxyde de zinc qu'il renferme sera évidemment dissous : on ne peut donc pas avoir recours au procédé ainsi modifié, quand l'analyse ne doit pas tenir compte du zinc qui se trouve dans le silicate.

On désire quelquefois, au point de vue industriel, savoir approximativement la quantité de silicate contenue dans un minerai de zinc; on peut arriver à ce résultat en faisant digérer le minerai calciné avec de l'ammoniaque et du carbonate d'ammoniaque, qui laissent le silicate presque inattaqué; mais il ne faut pas prolonger la digestion trop longtemps, car autrement le silicate serait attaqué et le zinc dissous.

Résultats pratiques obtenus avec la méthode ci-dessus.

1. — $1^{gr},295$ de blende finement pulvérisée (de Laxey, île de Man), presque pure, pesaient après calcination sur un bec de gaz, $1^{gr},091$; après digestion à chaud dans un mélange d'ammoniaque et de carbonate d'ammoniaque, le résidu après incinération pesait $0^{gr},017$.

$1^{gr},091 - 0^{gr},26 = 1^{gr},075$ d'oxyde de zinc dissous; $1^{gr},075 - 0^{gr},214$ (oxygène) $= 0^{gr},861$ de zinc; soit 66,35 pour 100.

Après incinération, le résidu insoluble contenait une trace de zinc, et la solution ammoniacale une trace de cuivre.

2. — $1^{gr},619$ de calamine préparée pour la réduction, pesaient après calcination $1^{gr},389$; après digestion dans l'ammoniaque et le carbonate d'ammoniaque, et après incinération, le résidu pesait $0^{gr},315$; la solution ammoniacale était légèrement colorée par le cuivre. Donc $1^{gr},389 - 0^{gr},314 = 0^{gr},075$ d'oxyde de zinc; $1^{gr},075 - 0^{gr},214$ (oxygène) $= 0^{gr},861$ de zinc, ou 53,18 p. 100 de zinc.

Après une nouvelle digestion prolongée dans l'ammoniaque et le carbonate d'ammoniaque, les $0^{gr},315$ du résidu pesaient, après une seconde incinération, $0^{gr},307$. En faisant bouillir le résidu dans l'acide chlorhydrique, et en calculant le zinc dissous comme étant à l'état d'oxyde, on a trouvé $0^{gr},036$, soit 1,78 pour 100 de zinc, resté dans le résidu insoluble. Trois analyses du même échantillon

de minerai, ont donné par le sulfure de sodium, une moyenne de 53,45 pour 100 de zinc.

3. — 1gr,295 de blende contenant 20,48 pour 100 de sulfure de fer (soit 13,03 pour 100 de fer métallique), pesaient 1gr,078, après calcination dans un moufle. On fit digérer le produit calciné avec deux fois son poids de carbonate d'ammoniaque, additionné d'un peu d'ammoniaque, pendant environ trois quarts d'heure; le résidu insoluble, recueilli sur un filtre, pesait, après incinération 0gr,386; après une nouvelle digestion dans l'ammoniaque, il ne pesait plus que 0gr,380. D'où 1gr,071 — 0gr,380 = 0gr,698 d'oxyde de zinc soluble, qui équivalent à 0gr,557 de zinc, ou 43 pour 100.

Les 0gr,380 du résidu, soumis à l'action de l'acide chlorhydrique et digérés ensuite dans l'ammoniaque et le carbonate d'ammoniaque, donnèrent une matière insoluble qui, incinérée après lavage sur un filtre, pesait 0gr,277. Le produit filtré contenait du zinc. 0gr,380 — 0gr,277=0gr,103 de matière soluble équivalent à 0gr,083 de zinc ou 6,40 pour 100. Ce zinc était resté dans le premier résidu, où le retenait le sesquioxyde de fer; il ne s'était pas dissous par l'action directe de la solution ammoniacale. 43,05 + 6,40 = 49,45 pour 100. Une analyse a donné 49,38 pour 100 de zinc. Une autre analyse, faite par un autre opérateur sur le même minerai, donna les résultats suivants : — Par l'action directe de l'ammoniaque et du carbonate d'ammoniaque, sur le minerai calciné, 42,74 pour 100 de zinc. En traitant le minerai calciné par l'acide chlorhydrique, qu'on fit bouillir avec de l'ammoniaque et du carbonate d'ammoniaque, etc., et en pesant le résidu insoluble, on obtint 50,38 pour 100 de zinc.

4. — 3gr,239 de calamine calcinée, contenant du silicate de zinc, pesaient après calcination 2gr,992; après traitement par l'ammoniaque et le carbonate d'ammoniaque et après incinération, le résidu insoluble pesait 1gr,234, équivalant à 2gr,758 d'oxyde de zinc, représentant 1gr,407 d'oxyde de zinc ou 43,44 pour 100. Additionné d'acide chlorhydrique, le résidu se transforma en matière gélati-

neuse; il contenait une quantité considérable de zinc (environ 11,35 pour 100). Deux autres analyses par le sulfure de sodium donnèrent 54,65 et 54,94 pour 100 de zinc; la moyenne de ces résultats est de 54,79 pour 100.

5. — 1gr,295 de silicate de zinc hydraté naturel, finement pulvérisé, contenant 53,33 pour 100 de zinc, furent mis à digérer, cinq fois successives, dans une solution chaude d'ammoniaque et de carbonate d'ammoniaque, et, chaque fois, après décantation de la solution, on constatait la présence du zinc. Les trois quarts environ de l'oxyde de zinc furent extraits à la première digestion, puis en petites quantités à la seconde et à la troisième; une quantité beaucoup moindre fut encore retirée à la quatrième, enfin à la cinquième on trouva quelques traces de zinc. Le résidu fut décomposé par l'acide chlorhydrique, et le zinc évalué à l'état d'oxyde, pesait 0gr,014, équivalant à 1,10 pour 100 de zinc, qui avait resisté à l'attaque de l'ammoniaque.

Dans le but de déterminer la quantité d'oxyde de zinc qu'une solution d'ammoniaque et de carbonate d'ammoniaque pouvait enlever au silicate de zinc *calciné*, on opéra sur 1gr,295 de silicate de zinc. A la première digestion on retira 26,15 pour 100 d'oxyde; à la deuxième 4,15 pour 100 et les suivantes en dissolvaient encore.

RÉSULTATS DONNÉS PAR DIVERS PROCÉDÉS DE DOSAGES.

NATURE DES MINERAIS.	RENDEMENT EN ZINC.		
	I. Par l'analyse.	II. Par une solution dosée de sulfure de sodium.	III. Par une solution d'ammoniaque et de carbonate d'ammoniaque.
1. Blende de Laxey, presque pure...........	»»	66.54	66.3
2. Blende contenant des sulfures de fer et de manganèse..................................	49.38	49.78	49.5
3. La même, analysée par une autre personne.....	»	49.30	50.4
4. Blende avec carbonate de chaux, etc....... ...	34.93	55.25	»»
5. Blende mélangée de minerai de fer spathique, carbonate de chaux, etc..................	39.44	39.33 39.56	»»
6. Calamine calcinée contenant du silicate de zinc..................................	»»	53.61 53.71	»»
7. Calamine calcinée contenant du cuivre.........	»»	53.38 53.64	53.1
8. La même que n° 7, analysée par une autre personne..................................	»»	53.21 53.35	»»

1° Même minerai que celui pris dans la première expérience, à la page 531.

2° Le résultat de la colonne 1 a été obtenu comme suit : après séparation du fer et du manganèse, le zinc a été précipité à l'état de sulfure, redissous dans l'acide et précipité de la solution à l'état de carbonate, et, après incinération, pesé comme oxyde.

3° Le résultat de la colonne 3 a été obtenu, en modifiant la méthode par l'ammoniaque c'est-à-dire, en décomposant le minerai avec l'acide avant de dissoudre l'oxyde de zinc.

4° Les résultats de la colonne 1 ont été obtenus en pesant le zinc comme oxyde.

5° Le résultat de la colonne 1 a été obtenu en évaporant à sec la solution ammoniacale filtrée, en précipitant ensuite le zinc par le carbonate de soude et en le pesant comme oxyde de zinc.

7° Le résultat de la colonne 2 a été obtenu en précipitant le cuivre, de la solution chaude d'ammoniaque, par le sulfure de sodium ; la solution a été filtrée, et le zinc dosé après refroidissement de la liqueur filtrée. Même minerai employé que dans l'expérience 2, page 531 (1).

Solution titrée de bichromate de potasse, etc.

Ce procédé repose sur ce fait, qu'une solution de sesquichlorure de fer, traitée par le sulfure de zinc fraîchement précipité, passe à l'état de protochlorure, en dégageant le soufre; cette réaction s'explique par la formule :

$$Fe^2Cl^3 + ZnS = ZnCl + S + 2FeCl.$$

On dose, ensuite, le protochlorure de fer au moyen d'une liqueur de bichromate de potasse ou de permanganate de potasse, comme dans l'analyse des minerais de fer, par la voie humide.

La solution du bichromate de potasse employée pour doser le fer, se fait en dissolvant environ 19gr,756 de cristaux dans deux litres

(1) I. par R. Smith; 2 par R. Smith; 4, I. par C. Tookey; — II. par R. Smith; I. par C. Tookey; II par R. Smith. 7, par R. Smith.

et quart environ d'eau; cette liqueur peut aussi servir aux analyses des minerais de zinc. Mais si on la prépare spécialement dans ce but, il faut la faire plus forte, pour obvier à la nécessité, dans laquelle on peut se trouver, de remplir quelquefois la burette, de nouveau, pendant l'expérience ; on fait dissoudre alors $34^{gr},006$ de bichromate dans $2^{lit},275$; 200 divisions d'eau de cette solution indiqueront $1^{gr},12$ de fer, ou environ $1^{gr},295$ de zinc. La solution de ferrocyanure de potassium dont on se sert en mélange avec le bichromate se prépare en faisant dissoudre $0^{gr},129$ de cristaux dans environ 248 centimètres cubes d'eau.

On peut titrer la liqueur de bichromate de potasse, en dissolvant un poids connu de fil de fer pur (de 30 à 60 décigrammes) dans un flacon contenant une solution chaude d'acide chlorhydrique ; on étend la solution incolore avec environ un demi-litre d'eau, et on ajoute le bichromate jusqu'à ce qu'une goutte de la liqueur, posée sur une plaque de porcelaine blanche, et, mélangée à une goutte de la solution de ferrocyanure de potassium cesse de donner la plus faible trace de coloration bleue; chaque $0^{gr},648$ de fer représentera $0^{gr},376$ de zinc.

Nous avons donné dans le second volume, à l'article *Essais de fer*, des détails complets sur cette méthode d'analyse.

Conduite du procédé. — On prend un poids connu de minerai, et la solution ammoniacale de zinc s'obtient de la même manière que dans la méthode par le sulfure de sodium. A la solution ammoniacale chaude, on ajoute un excès léger de sulfure de sodium ou d'ammonium, et le précipité de sulfure de zinc est recueilli sur un filtre et lavé avec de l'eau ammoniacale chaude. On transporte le filtre et son contenu dans un vase à précipité, en verre, pourvu d'un couvercle, on ajoute un excès de solution diluée de sesquichlorure de fer, légèrement acidulée, et on fait digérer le tout, à une douce chaleur, pendant dix ou quinze minutes; on y verse, alors, de l'acide sulfurique, et on maintient une douce chaleur, jusqu'à ce que le soufre se coagule; on filtre la solution, on lave le filtre à l'eau chaude, puis on dose le protochlorure de fer de la solution filtrée, au

moyen du bichromate de potasse comme suit : s'il est nécessaire, on étend avec de l'eau le produit filtré, jusqu'à ce que son volume représente moins d'un demi-litre, et on ajoute une petite quantité d'acide chlorhydrique; on verse alors lentement la liqueur titrée de bichromate de potasse, jusqu'à ce que tout le fer passe à l'état de sesquichlorure, et qu'une goutte de la solution, prise à l'extrémité d'un agitateur de verre et placée sur une soucoupe blanche, cesse de se colorer en bleu quand on la mélange avec la solution de ferrocyanure de potassium (prussiate rouge de potasse). On lit alors le nombre de divisions de bichromate de potasse employé, et la quantité de protochlorure de fer constatée sert à doser le zinc; 56 parties de fer représentent 32,53 de zinc; et par exemple si 200 divisions de bichromate indiquent 0gr,648 de fer, ou 0gr,376 de zinc, on a :

Fer.		Fer.		Zinc.		Zinc.
56	:	0gr,648	::	32.53	:	0gr,376

1gr,295 de minerai de zinc exigeant 180 divisions de la liqueur de bichromate de potasse.

Divisions.		Divisions.		Zinc.		Zinc.
200	:	180	::	0gr,376	:	0gr,339

Soit 26.15 p. 0/0 de zinc.

Cette méthode donne de bons résultats, mais dans la pratique, la rapidité d'exécution doit faire donner la préférence au sulfure de sodium.

DU LAITON [1]

Par laiton, *brass*, on désigne en général, les alliages composés essentiellement de cuivre et de zinc; il serait mieux toutefois de réserver cette dénomination pour les alliages complétement jaunes ou ayant la teinte jaunâtre caractéristique du laiton. Le vieux nom anglais du laiton est *latten*.

Le cuivre et le zinc s'unissent en toutes proportions, et donnent des alliages homogènes dont la formation est accompagnée d'un dégagement de chaleur; leur nombre en usage dans le commerce et l'industrie est considérable; il existe, d'ailleurs, une grande confusion dans leur nomenclature. On applique tantôt différents noms au même alliage, tantôt le même nom à des alliages différents. Ainsi, certains auteurs appellent *tombac*, *métal du prince Robert*, *similor*, et *or de Mannheim* les alliages composés d'environ 85 pour 100 de cuivre et 15 pour 100 de zinc. D'autres disent que *métal du prince Robert* et *or de Mannheim* sont synonymes et sont composés de 75 pour 100 de cuivre et de 25 pour 100 de zinc (2); arrive un troisième auteur prétendant que le *similor* se compose de 71,5 pour 100 environ de cuivre et 28,5 pour 100 de zinc, et *l'or de Mannheim* de 80 pour 100 de cuivre et 20 pour 100 de zinc (3); enfin, un quatrième vient affirmer

(1) Nous donnerons, dans la suite de cet ouvrage, un traité sur la *constitution* des alliages.

(2) Supplément au *Dict. des Arts* du Dr Ure, 1844, p. 35; *Manuel* de Gmelin, *loc, cit.*

(3) *Handbuch der Metall-Legirungen*, von Joh. Tenner. Quedlinburg, 1860, p. 15.

que le *similor* et *l'or de Mannheim* sont synonymes et s'appliquent à des alliages de cuivre contenant de 10 à 12 pour 100 de zinc et de 6 à 8 pour 100 d'étain (1). On peut juger par là de l'extrême incertitude qui règne à ce sujet. Il vaut mieux complétement délaisser ces dénominations, et désigner les variétés de aiton par leur composition chimique; et quand nous emploierons le terme de laiton, sans autre qualification, cela indiquera généralement un alliage composé en poids de deux parties de cuivre et d'une de zinc.

On peut considérer la ville de Birmingham, comme le centre principal de la fabrication du laiton, dans le Royaume-Uni. On a écrit que cette industrie y avait été introduite vers 1740, par la famille Turner, et que le métal provenait principalement des Compagnies de Macclesfield, Cheadle et Bristol (2).

Il paraît que cette fabrication fut, pendant quelque temps, concentrée entre les mains d'un petit nombre de capitalistes qui, suivant les errements habituels du monopole, agirent sans mesure et dépassèrent le but. Citons, à ce sujet, les observations assez originales de Hutton, l'historien de Birmingham : « ces monopoleurs, « au lieu de se montrer humbles et modestes, agirent en despotes; « ils imposèrent leurs lois, choisirent leurs propres clients, réglè- « rent à leur guise le prix et dominèrent le marché. » En 1780, soit caprice, soit nécessité, peut-être à cause du *premier* motif seulement, le laiton monta tout à coup de 1800 fr. à 2100 fr. la tonne ; il s'en suivit une hausse correspondante sur les matières fabriquées, à laquelle succéda une foule de contre-ordres et une stagnation énorme dans les affaires. En 1781, quelqu'un, soit par intérêt pour le consommateur, soit peut-être aussi par haine contre le monopole, fit appel au public par la voie des journaux, critiqua les mesures arbitraires de ces potentats, fit voir l'influence dangereuse qu'ils exerçaient sur l'industrie de la ville, et démontra enfin, combien il serait facile d'élever des usines rivales. Le mal pro-

(1) Regnault, *Cours élém. de chimie*, 2e éd. T. 3, p. 300
(2) Hutton, *Histoire de Birmingham*, 1795, p. 113.

duit souvent le bien; cette protestation fit bientôt créer une nouvelle usine à Birmingham. On convoqua des meetings, on nomma une commission; on ouvrit une souscription de deux cents actions de 2500 fr. chacune, capital jugé suffisant pour la construction de cette usine, à laquelle tout propriétaire d'une action devait acheter une tonne de laiton par an. Pour profiter des transports par eau, une fonderie s'éleva aussitôt sur les bords du canal, et l'entreprise fut dirigée avec le véritable esprit libéral qui caractérise Birmingham. Les anciennes compagnies, justement alarmées et commençant à voir ce que leur conduite avait d'insensé, baissèrent aussitôt leurs prix de 2100 à 1400 fr. Il faut en conclure, ou que les bénéfices de ces Messieurs étaient autrefois très-élevés, ou qu'ils étaient devenus bien faibles, et qu'à l'exemple de quelques despotes du temps passé, ils se repentirent enfin, trop tard, de leur excès du pouvoir » (1). Ces nouvelles usines dont il sera fait mention plus loin, étaient celles qui appartiennent aujourd'hui, croit-on, à M. Pemberton.

En 1795, d'après Hutton, la consommation du laiton dans Birmingham s'élevait à mille tonnes par an.

Les qualités qui rendent le laiton si précieux peuvent se résumer ainsi : Il est plus dur que le cuivre, et par conséquent résiste mieux à l'user; il est très-malléable et très-ductile, peut se laminer en feuilles minces, se façonner au marteau, s'estamper et s'étirer en fils très-fins. Il est très-propre aux fontes moulées, et son point de fusion étant beaucoup moins élevé que celui du cuivre, il peut servir à des moulages délicats; il résiste, dit-on, mieux que le cuivre aux influences atmosphériques, mais quand sa surface n'est pas protégée par une laque ou par un vernis, il se ternit rapidement et noircit; il a une couleur agréable et peut acquérir un beau poli; enfin il a, sur le cuivre, le grand avantage du bon marché.

L'alliage appelé *métal hollandais* (*dutch metal* ou *leaf*), fournit un excellent exemple de la remarquable malléabilité de certaines

(1) *Op. cit.*, pp. 114, 115.

espèces de laiton; c'est simplement du laiton contenant une grande proportion de cuivre. On le fabrique en battant le métal laminé comme on bat la feuille d'or; on parvient à obtenir des feuilles dont l'épaisseur peut arriver à n'être que d'environ $\frac{1}{1500}$ de millimètre.

La malléabilité du laiton varie avec sa composition et avec la température; mais elle est affectée à un degré sensible, par la présence de certains métaux étrangers, même en très-petite quantité. Certains laitons ne sont malléables qu'à froid, d'autres seulement à chaud; enfin, quelques-uns ne le sont à aucune température. A une température sensiblement au-dessous de son point de fusion, le laiton de même que le cuivre, est cassant et peut se réduire en poudre, par la trituration. Un lingot de laiton brisé pendant qu'il est chaud, offre une cassure grossièrement fibreuse ou en colonnes; mais brisé à froid, cette cassure est d'un grain fin, au moins dans certains alliages. D'après Berthier, la chaleur ne sépare jamais complétement le zinc d'un alliage de cuivre (1). On trouvera, plus loin, un tableau d'indications sur les qualités industrielles, la couleur, etc., de nombreux alliages de cuivre et de zinc.

Quand la cassure d'un lingot *coulé*, de certains métaux, est fibreuse, la direction des fibres est généralement à angle droit avec les surfaces de refroidissement. Dans une pièce sphérique, les fibres sont généralement radiées; dans un carré ou dans un prisme rectangulaire, on aperçoit distinctement, sur la cassure transversale, les deux diagonales formées par les points de jonction des extrémités intérieures des fibres. Nous avons eu d'excellents échantillons constatant cette disposition.

Suivant Storer, « la tendance à se projeter en fibres se montre sur une série assez étendue, depuis les alliages contenant 57 ou 58 pour 100 de cuivre et même plus, jusqu'à ceux qui n'en contiennent que 43 ou 44 pour 100, où elle disparaît graduellement...

(1) *Trait. des Essais*, t. II, p. 603. — Pelouze et Fremy disent le contraire, t. III, page 203, 2e édition. *(Les Traducteurs.)*

Il est à remarquer que cette tendance à former des fibres est plus forte dans les alliages qui contiennent des équivalents presque égaux de cuivre et de zinc, et, qu'elle est moins clairement marquée, dès qu'on s'écarte de ce point, soit dans une direction, soit dans une autre, jusqu'à ce qu'on arrive d'une part, à la texture fibreuse du cuivre, et de l'autre, à la consistance pâteuse particulière au zinc. Dans l'étude de la cristallisation, cette consistance pâteuse se manifeste sensiblement dans les alliages, immédiatement au-dessous de ceux qui sont fibreux, en devenant plus fortement marquée au fur et à mesure que les alliages sont plus riches en zinc, — du moins en ce qui touche nos propres observations, — c'est-à-dire, jusqu'à 30 pour 100 au moins de cuivre. La cassure de ces alliages blancs est presque toujours vitreuse (1). » Nous possédons plusieurs lingots de cuivre, coulés dans des lingotières de fer fermées, qui ont une cassure transversale, *non pas filamenteuse*, mais *grossièrement fibreuse;* ils ont $0^m,3$ de long sur $0^m,025$ de section; la cassure a été obtenue en les brisant à *froid*. En essayant de les laminer, soit à froid, soit à chaud, et avec une pression lentement graduée, ils s'est produit des gerçures innombrables.

Les alliages de cuivre et de zinc offrent une grande variété de couleurs, allant depuis le rouge de cuivre jusqu'au blanc bleuâtre du zinc; la transition est graduelle, et passe par tous les tons jaunes intermédiaires.

On obtient, quelquefois, par la fusion, d'assez beaux cristaux de laiton. Nous avons eu de ces cristaux en notre possession, pendant douze ans au moins, et toujours ils nous ont paru ressembler à des octaèdres réguliers; mais malheureusement, ils ne sont pas assez parfaits pour qu'on puisse les mesurer, et sans cette opération, on ne peut pas émettre d'affirmation ayant une valeur scientifique certaine.

M. Storer, d'Havard-Collége aux États-Unis, en employant la méthode habituellement appliquée à la cristallisation du bismuth, a

(1) *Alliages de cuivre et de zinc*, par Frank H. Storer; *Mém. of the American academy*, 1860, t. VIII, p. 35.

cherché à obtenir des cristaux de différents laitons, et il est arrivé à cette conclusion, que ces cristaux sont des octaèdres appartenant au système monométrique ou cubique, et que le zinc est isomorphe avec le cuivre qui, comme on le sait, appartient à ce système. Il a obtenu les cristaux isolés les plus parfaits, en opérant sur une grande quantité de soudure de chaudronnier, qui se compose de cuivre et de zinc, en poids égaux; cette soudure s'obtient à l'état de poudre grossière en triturant l'alliage chauffé à un degré voulu. M. Storer cite, pour appuyer son opinion, l'autorité de M. Nicklès, observateur qui dit avoir obtenu le zinc sous forme de dodécaèdres pentagonaux; et il ajoute que M. Nicklès ne pouvait certainement pas se tromper sur cette forme de cristallisation, bien qu'il admette, d'autre part, quc Gustave Rose, l'éminent cristallographe, qui met en doute l'assertion de M. Nicklès, ait pu le faire. Nous avons obtenu des cristaux de zinc en petites agrégations sphériques, qui, autant qu'on peut en juger d'après une description, paraissent être identiques à ceux décrits par M. Nicklès. Ils sont maintenant entre les mains du professeur Miller de Cambridge, qui sera probablement à même de décider le point en litige, et qui, vraisemblablement, se prononcera en faveur de l'opinion de Rose.

Pendant l'estampage du laiton, c'est-à-dire lorsqu'on soumet à des coups violents le laiton placé dans des matrices, — procédé employé pour la fabrication de différents articles de décoration et d'ameublement, — il faut recuire le métal de temps en temps. Une fois l'estampage terminé, l'article a perdu sa couleur, parce que pendant la recuite, il s'est couvert d'une croûte d'oxyde. On détache facilement cet oxyde en plongeant le métal, dans de l'*eau forte*, d'un titre voulu et en le lavant ensuite à grande eau. Il se produit ainsi une surface métallique brillante, prête à recevoir la couche habituelle de vernis ou de laque. Ce procédé de nettoyage est connu sous le nom de décapage (*dipping*); si le laiton contient des impuretés, il ne se décape pas, c'est-à-dire qu'on ne peut arriver à lui donner une surface brillante, avec de l'acide. La couleur produite par le décapage, varie selon la force de l'*eau-*

forte (acide azotique). Cela provient, croyons-nous, de ce que les métaux constituant l'alliage sont plus ou moins attaqués par des acides de force différente. Un alliage consistant en 95 pour 100 de cuivre environ, avec 5 pour 100 ou un peu moins d'aluminium, acquiert, par un décapage convenable à l'acide azotique, une couleur qui ressemble tellement à celle de l'or fin, qu'il est presque impossible de les distinguer, même quand on les voit l'un près de l'autre. Nous nous sommes assuré de ce fait, il y a quelques années dans le Laboratoire métallurgique, nous l'avons souvent dit en public, en faisant voir de nombreux échantillons; cependant, nous ne savons pas si on y a fait la moindre attention. Malheureusement cette belle surface dorée se ternit promptement et ne peut se conserver qu'en la recouvrant d'une couche de vernis ou de laque. Le décapage appelé *dead dipping* est en grand usage à Birmingham, il n'y a été introduit que depuis quelques années. Nous l'avons vu pratiquer (oct. 1854) de la manière suivante, dans une grande usine à laiton, où il avait été découvert accidentellement.

Décapage. — Ce terme s'applique au procédé par lequel on produit, sur les ouvrages en laiton, tels qu'embrasses de rideaux, etc., une surface d'un jaune mat, pâle et agréable à l'œil. Après le dernier estampage, on plonge l'objet en laiton, recouvert de la croûte noire d'oxyde produite par la recuite, dans de l'acide nitrique ou de l'eau forte étendue, une partie d'acide pour 7 ou 8 d'eau ; on ne tient pas compte de la force précise de l'acide, et l'on emploie, pour ce mélange, de l'acide ayant déjà servi dans une partie ultérieure de l'opération.

On laisse digérer l'article (*pickle*), dans ce mélange acide, jusqu'à ce que l'oxyde puisse se détacher, en frottant doucement la surface, avec le doigt. On retire alors la pièce, on la lave immédiatement en l'agitant dans l'eau, puis on la plonge dans un acide beaucoup plus fort, jusqu'à ce que le « *curd* » blanchisse la surface du métal ; le *curd*, ainsi que le désignent les ouvriers anglais, est l'apparence qui est due à une couche de petites bulles de gaz répandues uniformément sur la surface du métal. On ne se pré-

occupe pas d'avoir un acide à un degré constant ; il est, peut-être, deux fois plus fort que celui qu'on emploie dans la première partie du procédé, c'est-à-dire qu'il se compose, environ, d'un volume d'acide et de quatre volumes d'eau. Nous avons vu traiter, en une fois, plusieurs pièces estampées réunies avec un fil de laiton; on nous a cependant affirmé que chaque pièce devait être décapée séparément, mais que les ouvriers, peu soigneux, opéraient sur plusieurs pièces à la fois, en dépit de tous les efforts pour les en empêcher. Aussitôt que la couche blanche (*curd*) est arrivée au degré voulu, on lave le laiton à grande eau, puis on le sèche grossièrement en l'agitant dans de la sciure de bois *froide*. On le plonge ensuite, pendant quelques secondes, — les particules de sciure de bois adhérant encore à sa surface, — dans de l'acide azotique *fort*; on le rince à l'eau, puis on le lave immédiatement dans de l'eau *non chauffée*, contenant de l'argol, ou tartrate impur de potasse en dissolution, et enfin, on le fait sécher dans de la sciure *chaude*. On prétend que la solution de tartre brut a pour but d'empêcher la surface du métal de se colorer ou de se marbrer de brun ; elle se tache cependant, si la sciure de bois dans laquelle on le fait sécher n'est pas assez chaude. On maintient la chaleur de la sciure renfermée dans une grande terrine quadrangulaire placée sur un poêle en briques. Bien que les ouvriers aient l'habitude de décaper plusieurs pièces à la fois, dans le *premier* et dans le *second* décapages, ils n'en plongent toutefois qu'une seule dans le *dernier*. La surface décapée est alors prête à recevoir sa couche de vernis ou de laque.

En coulant, *sous* l'eau, du cuivre chauffé à une certaine température, nous avons obtenu un lingot, dont la coloration extérieure ressemblait tellement à celle du laiton, que tout le monde l'aurait pris aisément pour cet alliage.

Voici maintenant, résumées dans le tableau suivant, les indications annoncées sur la couleur, etc., et les qualités industrielles de plusieurs alliages de cuivre et de zinc.

1.	2. Composition atomique.	3. Composition pour 100.	4. Poids spécifique.	5. Couleur.	6. Intensité de la couleur	7. Cassure.	8. Résistance à l'écrasement évalué en tonnes par pouce carré
1	Cu........	100	8,667		..	..	24.6
2	10 Cu+Zn...	90,70 + 9,30	8,605	Jaune rougeâtre.....	1	C.G.	12.1
3	9 Cu+Zn...	89,80 + 10,20	8.607	Jaune rougeâtre	2	F.C.	11.5
4	8 Cu+Zn...	88.60 + 11.40	8.633	Jaune rougeâtre.....	3	F.C.	12.8
5	7 Cu+Zn...	87,30 + 12,70	8.587	Jaune rougeâtre....	4	F.C.	13.2
6	.. ....	* 86.3 + 13,7	8,7035	.....	..	..	..
7	6 Cu+Zn...	85.40 + 14,60	8.591	Rouge jaunâtre.....	3	F.F.	14.1
8	.. ..	* 84,0 + 16.0	8.6390	.....	..	..	..
9	5 Cu+Zn...	83.02 + 16,98	8,415	Rouge jaunâtre......	2	F.C.	13.7
10	.. ..	* 80.6 + 19,4	8.6796	Rouge jaunâtre.....	..	..	..
11	4 Cu+Zn...	79,65 + 20.35	8,448	Rouge jaunâtre	1	F.C.	14.7
12	.. ..	* 75,9 + 24,1	8.6095	Jaune de laiton......	..	..	..
13	3 Cu+Zn...	74,58 + 25.4	8.397	Jaune pâle....... ...	..	F.C.	13.1
14	.. ..	* 73,8 + 26,2	8,5821	Jaune laiton........	..	..	..
15	.. ..	* 67,5 + 32,3	8.4990	Jaune lait. rougeâtre.	..	..	..
16	2 Cu+Zn...	66,18 + 33,82	8,299	Jaune franc.........	1	F.C.	12.5
17	.. ..	60.0 + 40,0	....	Jaune..............	..	..	..
18	.. ..	* 59,0 + 41,0	8.3731	Jaune rougeâtre.....	..	..	..
19	.. ..	52.0 + 48.0	8.2392	Presque jaune d'or..	..	..	..
20	Cu+Zn...	49,47 + 50,53	8.230	Jaune franc.........	2	C.G.	9.2
21	.. ..	* 46.5 + 53.5	...	Blanc rougeâtre	..	..	..
22	.. ..	* 44,0 + 56,0	....	Blanc, mais vu par incidence, jaune foncé......			
23	.. ..	* 35.5 + 64,5	..	Blanc bleuâtre......	..	..	..
24	Cu+2 Zn.	32,85 + 67,15	8,283	Jaune foncé.........	..	C.G.	19.3
25	8 Cu+17 Zn.	31,52 + 68.48	7,721	Blanc d'argent (?)....	1	C.	2.1
26	8 Cu+18 Zn.	30,30 + 69,70	7,836	Blanc d'argent (?)...	2	V.C.	2.2
27	8 Cu+19 Zn	29,17 + 70,83	8,019	Gris d'argent........	3	C.	0.7
28	8 Cu+20 Zn.	28,12 + 71.88	7,603	Gris cendré.........	3	V.	3.2
29	8 Cu+21 Zn.	27,10 + 72,90	8.058	Gris d'argent.......	2	C.	0.9
30	8 Cu+22 Zn.	26,24 + 73.76	7,882	Gris d'argent.......	1	C.	0.8
31	8 Cu+23 Zn.	25,39 + 74,61	7,443	Gris cendré.........	4	F.C.	5.9
32	.. ..	* 24.8 + 75.2	....	Gris plomb brillant.	..	..	..
33	Cu+3 Zn.	24.50 + 75,50	7,449	Gris cendré.........	1	F.C.	3.1
34	.. ....	* 21,0 + 79.0		Gris plomb brillant.	..	..	..
35	Cu+4 Zn.	19,63 + 80.35	7.371	Gris cendré.........	2	F.C.	1.9
36	Cu+5 Zn.	16.36 + 83,64	6 663	Gris très-foncé......	..	F.C.	1.8
37	.. ..	* 14,70 + 85.3	....	Ressemblant beaucoup au n° 32	..	..	..
38	.. ..	* 11,25 + 88,75	...	.....	..	..	..
39	.. ..	* 9,5 + 90.5	....		..	..	..
40	.. Zn.	100	6.895	Gris du plomb foncé.	..	..	15.2

REMARQUES.

6. Sa couleur approche de celle du *tombac*; il est un peu inférieur à ce dernier pour le laminage, le forgeage et l'étirage; il contient plus de cuivre que le laiton rouge (tombac).

8. Il est presque identique au tombac, dont il possède toutes les qualités industrielles.

10. La couleur rougeâtre commence à passer au jaune de laiton; il se comporte parfaitement au laminage, à l'étirage et sous le marteau.

13. Mêmes qualités que le laiton ordinaire; Karsten fait remarquer que c'est l'alliage qu'on a prôné pendant quelque temps en Angleterre sous le nom d'or mosaïque (*mosaic gold*).

14. Ses qualités industrielles ne diffèrent point de celles du laiton ordinaire.

16. Renferme 4 p. 100 de zinc de plus, et 4 p. 100 de cuivre de moins que le laiton ordinaire; sa couleur n'est plus celle du jaune pur de laiton, il a une teinte rougeâtre, se travaille parfaitement au laminoir, à la filière et au marteau.

19. Il se recommande beaucoup par sa couleur jaune d'or; il a plus de ténacité et moins de dureté; cassant, très approprié à la fonte; très-flexible après le moulage quand il est encore chaud; il est dur à couper une fois qu'il est froid et se casse plutôt qu'il ne se coupe; les lingots coupés, recuits et refroidis, ne supportent pas le laminage; si on le rechauffe et qu'on le lamine à la température de l'eau bouillante, on n'obtient que des tôles fragiles, cassantes, pleines de gerçures sur les bords, bien que pendant le laminage on ait eu recours à des recuits répétés; complètement impropre au travail du laminoir, du marteau ou de la filière.

20. Très-flexible à une température élevée; se lamine assez bien à froid, se gerce souvent sur les bords; exige, quand on veut obtenir des tôles minces, des recuits plus fréquents que le laiton ordinaire; ne peut se souder, son point de fusion étant le même que celui de la soudure; ne peut s'étirer.

21. Cassure reticulée, possède une assez grande tenacité, devient si fragile au martelage qu'il ne peut servir à aucune application industrielle.

22. Eclat si peu métallique qu'on ne le prendrait pas pour un alliage; sa fragilité excessive, sa cassure conchoïde et lisse le feraient plutôt prendre pour un sulfure.

23. Plus cassant que le précédent; cassure lisse, unie, un peu conchoïde, très-grand éclat métallique.

25, 26, 27. 30. Très-cassant; trop dur pour la lime et le tour; éclat métallique presque égal à celui du métal à miroirs (*speculum metal*).

28, 29. Comme les précédents; mais seulement cassant.

31 A peine malléable.

33. Cassant; cassure grenue, inégale, possède une certaine tenacité, mais ne peut ni se laminer, ni se travailler au marteau.

34. Cassant, aspect extérieur et qualités industrielles approchant beaucoup de celles du N° 32.

36 Cassant.

38. Cassure à grain fin.

39 Possède assez de tenacité pour pouvoir se laminer un peu et se travailler un peu au marteau, si on ne le laisse pas complètement refroidir après le recuit.

Note. — Les alliages marqués d'un (*) sont de Karsten. — Les chiffres de la colonne n° 6 indiquent l'intensité de teinte, la couleur étant la même. Les lettres de la colonne n° 7 sont celles de la nomenclature adoptée par M. Mallet, pour indiquer le caractère des fractures. Ainsi F. F., fibreuse fine, C., conchoïde; V. C., vitreuse-conchoïde; V., vitreuse; F. C., fine cristalline; C. G. cristalline grossière. — La résistance à l'écrasement a été étudiée sur des prismes de 25 mill. carrés, qui n'avaient été ni martelés ni laminés après la coulée. Les poids donnés sont ceux que chaque prisme supportait quelques secondes avant son écrasement.

(1) Compte rendu de la réunion du *British Association*, à Glasgow, en 1859.
(2) *Archiv.*, 1839, t. XII, p. 383.

Observations sur le tableau précédent. — Les alliages employés par M. Mallet s'obtenaient dans un tube en fer, fermé et recourbé, doublé d'un enduit d'argile, de terre à porcelaine et de plombagine. Le zinc était peu à peu amené en contact avec le cuivre; 'appareil, qui ne renfermait pas d'air, était continuellement agité jusqu'au moment de la coulée : on versait l'alliage dans un moule de fonte, sous forme de bande longue et étroite, qui se solidifiait instantanément. Chaque coulée pesait environ $3^k,30$; en cas de doute, on vérifiait la composition de l'alliage par une analyse.

M. Mallet affirme qu'en ajoutant seulement 1/8 d'équivalent de zinc à l'alliage 2Zn + Cu, si jaune et si tenace, celui-ci devient blanc et très-cassant.

On verra que le poids spécifique des alliages ne croît pas en proportion directe de la quantité de cuivre ajouté, quoique telle soit cependant leur tendance générale; les plus grands écarts se produisent entre les séries 8Cu + 17Zn et 8Cu + 23Zn.

On a pris le poids spécifique des alliages, tels qu'ils étaient après la coulée et après leur refroidissement subit dans le moule en fonte; mais on a constaté que le laminage de quelques-uns donnait, au point de vue de la densité, des résultats variables; M. Mallet en conclut qu'un refroidissement subit et immédiat produit, sur les alliages de cuivre et de zinc, un effet analogue à celui de la *trempe* à l'eau froide.

FABRICATION DU LAITON

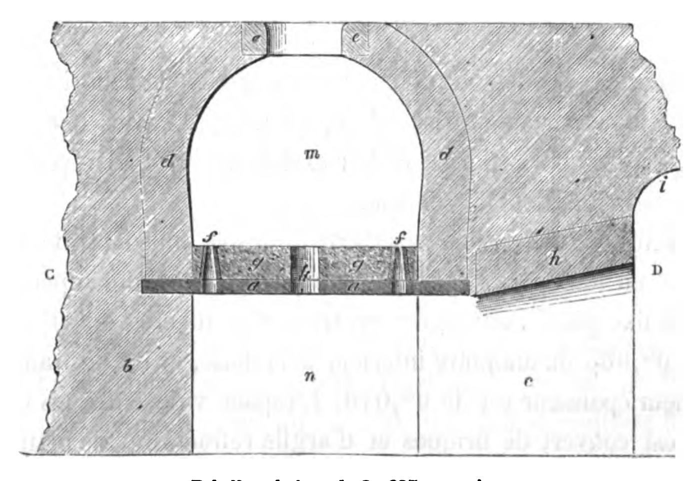
Jusqu'à une époque comparativement récente, le laiton était fabriqué par l'ancien procédé de *cémentation*, qui a été presqu'entièrement remplacé par l'alliage direct du zinc et du cuivre, tous deux à l'état *métallique*. En 1779, John Champion aîné a cependant fait breveter, dans le Royaume-Uni, ce procédé, en usage depuis des siècles (1).

(1) A. D., 1779, nov. 24, N° 1239. *Abrégés des Brevets.* — *Métaux et Alliages*, p. 22.

Ancien procédé du laiton à la calamine.

Il y a quelques années à peine, on voyait encore cet ancien procédé pratiqué à Birmingham, dans l'usine de M. Pemberton, la seule de la ville où il survecût ; ce fourneau a été démoli, et depuis, il n'existe pas actuellement en Angleterre, que nous sachions, un seul four de laiton à la calamine. En 1859, nous avons encore trouvé plusieurs de ces fours dans les usines à cuivre de MM. Sims, Nevill et Cie, à Llanelly, dans le Glamorganshire, et nous savons qu'il en existe d'autres à Swansea. C'est à l'obligeance de cette société que nous devons d'avoir pu étudier cette industrie, et de prendre les mesures qui ont servi à l'exécution des gravures ci-jointes. Nous nous plaisons aussi à reconnaître que nous devons la plupart de nos renseignements à ce sujet, à M. Joseph Stringer, qui a longtemps dirigé les fours dont il est question.

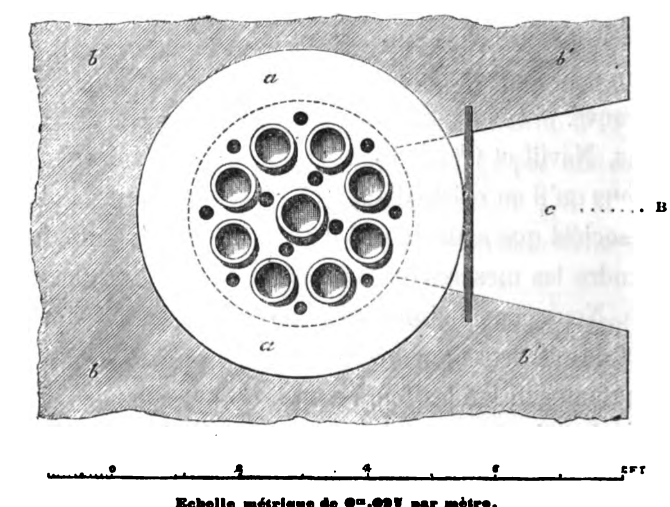
Description du four. — Il ressemble exactement, dans tous ses points essentiels, aux fourneaux représentés dans les vieux traités



Echelle métrique de 0m,027 par mètre.
Fig. 74. Coupe verticale sur AB de la fig. 75.

de métallurgie. Il consiste dans une chambre circulaire, *m*, revêtue intérieurement de briques réfractaires, *d*, *d* ; à la partie supérieure, existe une ouverture circulaire, la gueule, à laquelle s'adapte un

collier de fonte, *e, e*; à la partie inférieure, une plaque circulaire en fonte, *a, a*, sert de sole, elle est percée de douze ouvertures symétriques, disposées autour d'une ouverture plus grande, placée au centre, *k* : cette dernière sert à retirer, de temps à autre, les cendres



Echelle métrique de $0^m,025$ par mètre.

Fig. 75. Section horizontale sur CD de la fig. 74.

et les scories; au-dessous de cette sole se trouve le cendrier, *n*, qui communique par une prise d'air, cintrée, *c*, avec une longue voûte, *i* : c'est par celle-ci que l'air extérieur arrive au foyer et que les ouvriers accèdent au cendrier.

A l'intérieur des petites ouvertures de la sole, on adapte de courtes tuyères en fonte, *f, f*, plus étroites à leur extrémité supérieure : on n'en fixe pas à l'ouverture centrale. Ces tuyères ont $0^m,15$ de haut ; $0^m,065$ de diamètre intérieur à la base, et $0^m,025$ au sommet; leur épaisseur est de $0^m,019$. L'espace vide entre les ouvertures est couvert de briques et d'argile refractaire, de manière à former une sole plane et solide de $0^m,15$ d'épaisseur. L'air, nécessaire à la combustion, arrive par les tuyères qui font office de barreaux. Le fourneau est revêtu d'une forte maçonnerie de briques, *b, b*; et pour plus de solidité, à l'extrémité de la voûte, *h*, la plus rapprochée de la plaque du foyer, en avant de ce dernier

et au-dessus de la prise d'air, *c*, on place une barre de fer s'appuyant sur les murs, *b'*, *b'*, qui forment les parois latérales de la prise d'air.

Plusieurs de ces fours sont construits sur une même ligne : on les enveloppe d'une voûte de briques, surmontée d'un cône ouvert, aussi en briques, exactement comme dans les fours de verreries ordinaires (1). Le four n'a pas de cheminée ; elle est remplacée, pendant le fondage, par l'orifice de la partie supérieure qui se ferme, plus ou moins, suivant les besoins, à l'aide d'un couvercle rond en fonte, ou avec des briques réfractaires maintenues par un châssis en fer.

Le four, comme le montre la gravure, va en s'évasant quelque peu jusqu'à environ $0^m,32$ au-dessus du niveau supérieur de la sole en fonte. Le constructeur du four prétend qu'il n'y a pas d'évasement, tandis que M. Stringer soutient avec force qu'il en existe un ; nous n'avons pu éclaircir nous-même ce point, qui d'ailleurs, n'a pas grande importance.

Creusets. — Les creusets sont en argile réfractaire, circulaires, de $0^m,31$ de profondeur, de $0^m,20$ de largeur au sommet, et de $0^m,17$ au milieu, mesures prises à l'intérieur; ils ont $0^m,025$ d'épaisseur au sommet, et $0^m,05$ au fond. M. Stringer nous a dit qu'on avait toujours pour habitude d'employer un creuset plus grand, appelé le creuset maître « *king pot* » placé au centre de la sole ; mais un autre fabricant très-expérimenté, nous a affirmé qu'il n'y avait aucune nécessité de varier les dimensions des creusets. Suivant M. Stringer, le creuset maître doit avoir $0^m,33$ de profondeur, $0^m,21$ de largeur au sommet, et $0^m,19$ dans le milieu ; $0^m,03$ d'épaisseur au sommet, et $0^m,50$ au fond. Ce creuset contient 54 kil. de métal, tandis que les petits n'en contiennent que 38 kil.

Composition de la charge. — Calamine calcinée, ou blende grillée *complétement*, et réduite en poudre fine, 45 kil. ; houille broyée, 18 kil. On mélange intimement *à sec* et on passe à travers

(1) Voir la description des fourneaux à zinc anglais, p. 454 à 458.

un crible percé de huit trous par $0^{m4},025$. On verse ensuite neuf litres d'eau sur le mélange, qu'on a étendu uniformément ; au bout d'une demi-heure, on mêle de nouveau et on passe à travers un crible percé de huit trous par $0^{m4},025$, après quoi on l'étale de nouveau, on mélange entièrement avec 30 kil. de grenailles (*bean shot*) de cuivre. Le mélange doit être assez humide pour qu'une simple pression de la main provoque une certaine adhérence. La charge est alors prête pour passer au four et doit donner le meilleur laiton pour être travaillé au marteau ; on le désigne sous le nom de *battery*.

Chargement. — Nous supposons que le four est en marche. On charge les pots modérément et avec soin ; on les couvre et on les dispose comme l'indique la fig. 75, après avoir fermé avec de l'argile l'ouverture centrale de la plaque de sole ; on place, de manière à former une croix au-dessus des pots, quatre morceaux plats de houille de $0^m,37$ de longueur chacun ; de $0^m,7$ à $0^m,10$ d'épaisseur et de $0^m,20$ à $0^m,22$ de largeur ; une extrémité de chaque morceau de houille, repose sur un des pots de côté et l'autre sur le *pot central.*

On met alors avec précaution dans le four 150 kil. de houille cassée en morceaux un peu plus gros que le poing, on diminue la violence de la chute du charbon, à l'aide de pincettes placées en travers de la bouche qu'on ferme ensuite partiellement. On laisse ainsi brûler ce charbon, jusqu'à ce qu'il ait *dégagé tout son gaz*, ce qui demande environ une heure et demie ; on place alors le couvercle sur la bouche en laissant $0^m,01$ d'écart sur le bord, pour *laisser durcir le coke* formé. Puis on dispose ce coke autour des creusets, en ayant soin de tenir les tuyères libres et bien dégagées. On place alors le couvercle de manière à laisser une ouverture d'environ $0^m,035$ sur le côté de la bouche, et le four peut marcher ainsi pendant trois heures, sans qu'on soit obligé d'ajouter d'autre charbon. Il est du devoir du contre-maître de veiller à ce que les tuyères soient bien dégagées et les pots couverts de coke. On augmente graduellement la chaleur, pendant l'opération,

en déplaçant le couvercle. Une opération bien conduite ne doit pas durer plus de dix heures.

Il s'agit maintenant de recueillir le laiton ; on retire le pot central, et on remue bien son contenu avec une spatule de fer. On prend ensuite un des pots latéraux, on le manœuvre de même, puis on verse dans le pot central le laiton, qui s'est rassemblé au fond du creuset. On fait subir successivement la même opération aux autres creusets. Pendant le transversement, il faut toujours avoir soin de bien agiter, avec la spatule, le contenu du pot central. Une fois tous les creusets latéraux vidés, on écume le métal et on le verse dans des lingotières en fer. Inutile de dire qu'aussitôt après avoir vidé un pot latéral, on le replace dans le four. Au dire d'un ancien fabricant de laiton, les bons creusets duraient, en moyenne, seize jours.

Quand on veut faire du laiton de qualité inférieure, on retranche $0^{kil},453$ de la quantité de cuivre indiquée ci-dessus, pour la charge, et on ajoute du zinc jusqu'à ce qu'on obtienne la qualité désirée. Le zinc brisé en petits morceaux est placé au fond du creuset avant l'introduction de la charge régulière dans celui-ci.

Il est important, dans la fabrication du laiton à la calamine, que le creuset récepteur ou central soit toujours parfaitement nettoyé des scories adhérantes à ses parois, et qui empêcheraient le métal de se rassembler au fond du pot ; on y parvient à l'aide d'un racloir et en frappant légèrement le fond des pots sur le plancher ; on facilite, d'ailleurs ainsi, l'agglomération du métal (1).

Les détails suivants se rapportent aux usines de M. Pemberton, qui fonctionnaient naguères encore à Birmingham. Le diamètre du fourneau était de $1^{m},06$ au fond, et la hauteur de $1^{m},06$ jusqu'au collier. On employait des creusets d'argile de Stourbridge de $0^{m},30$ de profondeur et de $0^{m},20$ de diamètre. Chaque four renfer-

(1) Nous dirons en passant que, malgré le travail soutenu que demande la fabrication du laiton à la calamine, cette industrie ne paraît pas nuisible aux ouvriers. Nous avons connu un vieil ouvrier fondeur, à l'usine de M. Pemberton, qui, entré à l'âge de 10 ans, y travaillait depuis cinquante ans ; bien que, pendant tout ce temps, il se soit à peine reposé une nuit sur cinq, il n'en paraissait ni moins vigoureux ni moins heureux.



mait neuf creusets. Dans les derniers temps, on ne fabriquait que deux qualités qui étaient distinguées par les marques B. I. et B. XX. Les charges étaient composées de la manière suivante :

	B. I.	B. XX.
Calamine du Somersetshire grillée, pulvérisée et tamisée.	40^{kil}.	44^{kil}.0
Cuivre en grenaille............................	30^{kil}.	28^{kil}.6
	Hectol.	Hectol.
Escarbilles..	0.36	0.36

Prix de revient du laiton au siècle dernier.

Les renseignements suivants sont extraits du journal de M. Morris dont il a déjà été parlé; ils peuvent intéresser les fabricants de laiton, sous le rapport de la comparaison des prix.

1781. — PRIX DE REVIENT : — USINE DE FOREST.

478^{kil}.8 de cuivre en grenailles à 2150 fr. la tonne (1016 kil.).............	1013^{fr}.15
719^{kil}. de calamine à 150 fr. la tonne (1016).........	106 . 15
2½ sacs de poussier de charbon de bois à 37^{fr}.50 la douzaine..............	7 . 85
33 sacs de houille à 43^{fr}.75 les 75 sacs............	19 . 25
Jun. Spears, salaire d'une semaine..............	18 . 75
Son frère, id.........	15 . »»
Un aide, id...	7 . 50
Usure des fours, outils, broyage et préparation de la calamine, charbon de bois, broussailles, etc.	9 . 35
Total...	1197 . 00
Si le cuivre vaut 2400 fr. la tonne, ajoutez..........	118 . »»
	1315 . 15
Si on veut enrichir le laiton par l'addition de 2^{kil}.720 de cuivre par charge, on a.........	143 . »»
	1458 . »»

718^{kil}.20 de laiton à 2250 fr. la tonne (1016 kil.)......	1590^{fr}.50
4^{kil}.53 de laiton dans les écumes, à 1125 fr. la tonne (1016 kil.).............	5 . 05
	1595 . 55

NOTE DES TRADUCTEURS. — Le prix de revient étant de 1197 fr.; le bénéfice par 100 kil. est de 55 fr. 50. Pour le prix de revient à 1315 fr., le bénéfice est de 39 fr. 06; pour les prix de revient à 1458 fr., le bénéfice est de 19^{fr},15 les 100 kilogrammes.

On estime que le cuivre augmente de 50 pour 100 en poids; le laiton, se composant de deux parties de cuivre et d'une de zinc, représente donc le poids de la calamine employée.

1781. — PRIX DE REVIENT.

748kil.15 de cuivre en grenailles, à 2000 fr. la tonne (1016 kil.)........	1412fr.75	Pour 1122kil.20 de laiton à 1600 fr. les 1000 kil....	1795fr.50
1122kil.20 de calamine à 143fr.75 la tonne (1016 k.)	158 . 80		
12 sacs de charbon de bois.	37 . 50		
56¼ sacs de houille à 43fr.75 les 75 sacs.............	32 . 80		
Salaire des ouvriers.. ...	30 . »»		
Usure des fours, outils, broyage et préparation de la calamine, broussailles, etc.	28 . 75		
	1760 . 60		
Bénéfice.......	34 . 90		
Rendement du four par semaine...............	1795 . 50		

NOTE DES TRADUCTEURS. — Le bénéfice n'est que de 3 fr. 05 par 100 kilos. Il faut se rappeler que c'est en 1780 que s'est établie la concurrence faite au monopole des fabricants de laiton de Birmingham.

Dans ce procédé, l'oxyde de zinc se réduit à une température inférieure au point de fusion du cuivre; celui-ci se trouvant alors exposé aux dégagements gazeux de l'oxyde de zinc, s'imprègne de ce métal et se transforme en laiton. Il faut avoir soin de régler la température de manière à ce que le cuivre *n'entre pas en fusion*, mais qu'il demeure disséminé au milieu de toute la charge; car s'il se fondait, il serait précipité plus ou moins au fond du creuset, et on perdrait alors beaucoup de zinc.

Au contact de l'oxyde de zinc volatilisé, le cuivre peut se convertir en laiton, et cela à une température inférieure au point de fusion de l'alliage lui-même. On peut en avoir facilement la preuve, en faisant l'expérience suivante : on place un peu de zinc au fond d'un creuset d'argile et on le couvre d'une couche de poudre grossière de briques réfractaires ou d'argile réfractaire calcinée; on introduit alors une pièce de monnaie de cuivre qu'on entoure de

poussier de charbon de bois, puis on ferme le creuset en lutant le couvercle, et on l'expose longtemps à une douce chaleur rouge. La surface de la monnaie se convertit ainsi en laiton jaune, sans que l'effigie ni les caractères de la pièce en soient altérés. Dans les expériences de ce genre que nous avons faites, la surface de la pièce avait toujours une apparence cristalline ou givreuse (*frosted*).

Les fabricants de boutons employaient autrefois du laiton à la calamine pour faire des *boutons dorés*, dorés par le vieux procédé de dorure à l'eau, *water gilding*, c'est-à-dire au moyen du mercure, (*lucus a non,* etc.); cette désignation conviendrait mieux au procédé moderne de la galvanoplastie. On préférait ce laiton, parce que, disait-on, il prenait mieux la dorure que le laiton fabriqué directement avec le zinc, et qu'il se comportait mieux quand on soudait les queues des boutons. On s'en servait, spécialement, pour les gazes métalliques destinées aux tamis des papeteries. Un habile fabricant de Birmingham, prétend qu'il peut distinguer au premier coup d'œil le laiton de calamine du laiton ordinaire, par suite de l'aspect particulier que la surface du premier prend au polissage. Qu'une différence ait existé entre les deux produits quand on fabriquait des quantités considérables de laiton à la calamine, il est impossible de le nier, mais nous ne voyons aucune raison pour qu'elle existe actuellement. Cependant certains fabricants de Birmingham sont encore tellement convaincus de cette supériorité, que, tout dernièrement encore, une maison importante s'est adressée à une usine du Glamorganshire pour avoir du laiton à la calamine. Si on établissait de nouvelles usines de laiton à la calamine, peut-être ne trouverait-on plus, avec ces produits, la différence qui existait autrefois et qui tenait, sans doute, à la mauvaise qualité du zinc de cette époque.

On a cessé, nous le croyons, la fabrication du laiton à la calamine, à Birmingham, parce qu'il coûtait sensiblement plus cher que le laiton ordinaire.

Nous avons vu quelque part, que vers 1818, M. Champion avait

pris un brevet pour faire du laiton, en exposant des plaques de cuivre à l'action du zinc volatilisé, à une température *inférieure* au point de fusion du laiton (1); mais dans les résumés des descriptions relatives aux métaux et aux alliages, nous n'avons trouvé aucune mention de ce brevet. On a supposé que c'est par un procédé analogue que se fabriquait le laiton de Nuremberg, si remarquable par sa malléabilité.

Fabrication du laiton par le procédé direct.

On opère, soit dans des *creusets*, comme dans les fonderies ordinaires de laiton, soit dans des *fours à reverbère*, comme dans les manufactures de métal jaune de doublage.

On a déjà décrit les creusets employés à cet usage. On ajoute, peu à peu et avec précaution, le zinc au cuivre *au moment même* où celui-ci vient d'entrer en fusion. On chauffe au rouge, les lingots de cuivre, avant de les mettre dans le creuset; les fours de Birmingham sont carrés; ils ont $0^{m},25$ de côté et $0^{m},60$ de profondeur; ceux qu'on voit à Londres sont circulaires.

Le carnau qui débouche dans la cheminée, doit être *petit* et se trouver au sommet du four; mais ses dimensions varient avec celles de la cheminée et en raison d'autres conditions. Le combustible doit être du coke d'excellente qualité ne contenant pas, comme il arrive souvent, une quantité considérable de cendres corrosives. Quand le métal est bien fondu et après avoir enlevé les crasses, on le verse, si on coule des pièces, dans des moules en sable; si, au contraire, il est destiné au laminage, on le coule dans des lingotières fermées en fer, préalablement chauffées, légèrement huilées et saupoudrées à l'intérieur avec du poussier de charbon de bois; on se servait autrefois pour cette opération de moules en granit. Dans la fabrication, la coulée et la refonte du laiton, il y a toujours une perte inévitable provenant de la volatilisation

(1) Manuels Roret. *Alliages métalliques*, Paris, 1839, p. 169.

du zinc; on en tient compte aux fondeurs quand ils livrent le métal.

Les Chinois semblent ignorer le laminage du laiton, et pour remplacer ce procédé, ils le coulent en plaques excessivement minces; nous en avons eu entre les mains un échantillon qui n'excédait guère 0m,00158 en épaisseur. Il nous avait été donné par notre ami Harry S. Parkes, si bien connu par sa mission officielle en Chine. Cet échantillon a été analysé dans notre laboratoire, par M. T. Philipps, et voici sa composition :

Cuivre	56.59
Zinc	38.27
Plomb	3.30
Étain	1.08
Fer	1.47
	100.71

Métal de Muntz.

Cet alliage et son application *au doublage des navires, etc.*, ont été brévetés en faveur de George-Fréderick Muntz, de Birmingham, en 1832 (1). Les proportions spécialement recommandées par l'*inventeur*, sont de 60 pour 100 de cuivre et 40 de zinc; mais ces proportions peuvent varier de 50 à 63 pour 100 de cuivre, et 50 à 37 pour 100 de zinc. On recommmande l'emploi des cuivres de premier choix et des zincs étrangers. Le métal est coulé en lingots et laminé à *chaud* ; on fait immerger (*pickle*) les feuilles ou les plaques, une fois parachevées, dans de l'acide sulfurique étendu d'eau, afin de les débarrasser des croûtes qui y adhèrent, puis on les lave à grande eau. La même année, M. Muntz prenait un second brevet pour une fabrication perfectionnée de boulons, de chevilles, etc., « s'appliquant aux constructions maritimes (2). » Ce brevet se réserve, comme le premier, l'emploi des mêmes proportions de cuivre et de zinc. Enfin en 1846, par un troisième brevet (3), il réclama l'usage exclusif d'un alliage

(1) A. D. 1832, oct. 22, n° 6325. *Abrégé des Brevets. — Métaux et alliages.*
(2) A. D. 1832, déc. 17, n° 6347.
(3) A. D. 1846, oct. 15, n° 11,410.

composé de 56 pour 100 de cuivre, de 53.25 de zinc et de 3.75 de plomb. Ce brevet prescrit l'emploi des métaux les plus purs, et dit que l'alliage coulé en lingots et laminé à la chaleur rouge, doit subir le traitement indiqué dans le premier brevet. Nous ignorons si on a jamais fabriqué et employé ce dernier alliage, nous ne le croyons pas; nous ne nous en occuperons donc plus. Mais nous ajouterons que nous avons réussi à bien laminer du laiton, reconnu après analyse, ne contenant pas moins de 8 pour 100 de plomb.

M. Muntz dit, pour justifier l'emploi de son alliage, qu'au contact de l'eau de mer, le zinc s'attaque lentement et uniformément sur toute sa surface, ce qui empêche les balanes, etc. d'adhérer au doublage. M. Faraday nous a assuré, qu'un échantillon de doublage formé avec l'alliage en question, et longtemps exposé à l'action de la mer, n'avait pourtant donné à l'analyse, aucune trace de zinc. Les expériences, surtout celles qui ont été faites dans ces derniers temps, n'ont pas confirmé que cette corrosion fût aussi *uniforme* qu'on le prétendait, d'autant plus que de nos jours, beaucoup de doublages se rongent, par places, malgré la déclaration des fondeurs de cuivre, qui prétendent n'employer dans la fabrication de métal jaune que du cuivre de *premier choix* et du zinc du première qualité!

Le doublage en métal de Muntz ou métal jaune, a complétement remplacé dans la marine marchande, le doublage en cuivre qui s'emploie toujours dans la marine de l'État. Les principaux avantages du métal jaune sont, dit-on, de tenir les coques de navire plus propres, et de coûter beaucoup moins cher que le doublage en cuivre.

On le fabrique généralement aujourd'hui dans des fours à reverbère en incorporant avec soin le zinc au cuivre fondu. L'alliage se coule dans des vases enduits d'argile, d'où on le retire à l'aide de poëlons, pour le verser dans des lingotières en fer, fermées, dont l'intérieur est, comme d'habitude, légèrement huilé et saupoudré de charbon de bois. Immédiatement avant de couler le métal dans le premier récipient, on en prend, ainsi que dans le

raffinage du cuivre, des échantillons que l'on coule en petits lingots qui sont laminés à chaud; on les brise, et si la cassure présente l'aspect voulu, on fait de suite la coulée. La cassure doit être d'un grain fin et serré; si elle ne présente pas l'apparence convenable, on ajoute du zinc dans le four et on le mélange bien avec l'alliage; puis on examine de nouveau la cassure, jusqu'à ce qu'on ait atteint le résultat désiré.

Le fondeur a besoin d'exercer son coup-d'œil pour ce genre d'examen; bien qu'à la première charge on ait mis dans le four les quantités requises des deux métaux, il est cependant impossible, par la nature même du four à reverbère, de calculer la quantité exacte de zinc qui peut se volatiliser dans le fourneau à des époques différentes : d'où résulte la nécessité des essais dont on vient de parler. La charge habituelle d'un four, en cuivre neuf ou *new scrap* et en vieux doublage jaune, dont la composition moyenne varie, oblige nécessairement de procéder comme on vient de le dire, pour obtenir l'alliage convenable.

D'après un fabricant expérimenté, la proportion du zinc, dans le métal jaune, ne doit pas s'élever au-dessus de 38 pour 100; que si cette quantité est sensiblement dépassée, le doublage peut devenir fragile, et si, au contraire, elle est trop au-dessous, il s'use rapidement.

Les feuilles sont plongées, après la dernière recuite, dans l'acide sulfurique étendu, ensuite décrassées avec de la flanelle et du sable, puis lavées et desséchées.

On nous a affirmé que les chevilles de métal jaune, fondues et de la même composition que pour les doublages, ne peuvent pas servir à attacher ceux-ci sur la coque des vaisseaux. Dans la marine de l'État, les doublages se fixent avec des clous composés de la façon suivante :

Cuivre	86.82
Étain	9.30
Zinc	3.88
	100.00

M. Muntz, comme la plupart des inventeurs heureux, a rencontré beaucoup d'opposition chez certains fondeurs de cuivre; il a été obligé de défendre ses droits devant les tribunaux et il est parvenu à les faire établir d'une manière incontestable; il n'en a pas toujours été ainsi pour les inventeurs. A l'expiration de son brevet, au bout de la période ordinaire de quatorze ans, M. Muntz demanda au Conseil Privé une prolongation de son privilége; il avoua alors, si nous avons bonne mémoire, que ce brevet ne lui avait pas rapporté moins de 1,700,000 fr.; sa demande fut rejettée. M. Muntz est mort quelques années après, et sa fortune fut alors évaluée à plus de 15,000,000 fr. Il y a bien peu, si même il en existe, de brevets de métallurgie qui aient rapporté à leurs inventeurs autant de bénéfices. Un ou plusieurs des fils de M. Muntz, fabriquent encore cet alliage sur une grande échelle, près de Birmingham. Mais à présent, la plupart des grands fondeurs de cuivre produisent pareillement ce métal (*).

(*) M. Muntz est en effet un *très-heureux* inventeur! on va pouvoir en juger.
Indépendamment d'un procédé de fabrication pour un alliage de cuivre et de manganèse (6 de cuivre avec 1 de manganèse) décrit avec plusieurs autres alliages de cuivre et de zinc, par G. F. Christian Fuchs, on trouve dans deux opuscules qu'il a publiés à ce sujet, le premier à Erfurth en 1788, (p. 90), et le second à Iéna en 1791, (p. 175), très-nettement exposée la composition du métal Muntz. Dans sa description, cet auteur mentionne exactement les proportions des métaux à employer, et ne manque pas de vanter les propriétés de ces différents alliages. Mais ce n'est pas tout · On trouve également dans la collection des brevets anglais (1) la description d'une patente accordée à Williams Collins, intitulée *sheathing for ships* (doublage des navires), qui relate textuellement les proportions du *Muntz métal!* Voici, au surplus, la composition des alliages métalliques, rouges, jaunes et blancs, propres aux doublages, proposés et exécutés par Collins.

Alliage rouge. 8 parties de cuivre et 1 partie de zinc; laminage à froid.

Alliage jaune. 100 parties de cuivre et 80 de zinc; laminage à basse température.

Alliage blanc. 16 parties d'étain, 16 de zinc et 1 partie de cuivre.

Il suit delà, ou que M. Muntz avait sans doute beaucoup lu, ou que les fabricants ne lisent en général pas assez. En effet, ceux-ci pourraient souvent éviter de lourds sacrifices, s'ils prenaient la peine de fouiller dans les écrits laissés par les anciens métallurgistes. Un fait analogue s'est passé il y a plusieurs années déjà, à l'occasion d'un procédé d'affinage de cuivre, vendu aux usines d'Imphy, croyons-nous, par un autre inventeur non moins habile que M. Muntz, et qui l'avait découvert aussi dans un de ces vieux ouvrages oubliés.

Ceci indique encore, en présence des droits exorbitants que la loi reconnaît à l'inventeur, par le seul fait de sa déclaration,— et l'auteur sera de notre avis,— combien les industries peuvent se trouver entravées par tant de prétendues découvertes.

(*Les Traducteurs*).

(1) A. D. 1800, 23 avril n° 2390.

Remarques sur le laiton.

Laiton pour laminage. — Il a été reconnu, et nous croyons l'observation juste, que la présence de l'antimoine est préjudiciable, surtout au laiton destiné au laminage; il rend le métal cassant et très-susceptible de se gercer.

Laiton pour le tour. — On met, d'habitude, une petite quantité de plomb dans le laiton destiné à cet usage, pour lui donner de la *sécheresse*, afin que les copeaux de métal se détachent facilement de l'outil. On ajoute environ 2 p. 100 de plomb au laiton; cette addition se fait lorqu'on retire du four, pour la coulée, le creuset contenant le métal en fusion; on remue bien le mélange. Chaudet donne l'analyse suivante d'un laiton se comportant bien au tour et à la lime (1) :

Cuivre	65.80
Zinc	31.80
Plomb	2.15
Étain	0.25
	100.00

La présence de l'étain est, croit-on, accidentelle.

Laiton pour la gravure. — L'addition d'un peu d'étain aux plaques destinées à être gravées est avantageuse; elle rend l'alliage plus ferme, et il s'enlève mieux *(breaks-short)* sous le burin.

Laiton pour la chaudronnerie. — Il doit contenir au moins de 66,5 pour 100 de cuivre.

Composition d'un laiton venant de Paris. — A l'Exposition universelle de Paris en 1855, on voyait un spécimen de laiton travaillé sous la forme d'une cuillère de table ordinaire; cette pièce avait été recouverte, au moyen de la galvanoplastie, d'une mince couche d'or, qui s'enleva en petites pellicules sous l'action de l'acide azotique. Un morceau, dont la surface avait été soigneusement limée, fut analysé dans notre laboratoire, par M. Burbidge Hambly;

(1) *Manuel de l'Essayeur*, p. 370.

Il était composé de :

Cuivre	87.83
Zinc	12.44
Fer	0.35
	100.62

Galvanoplastie du laiton. — Se pratique maintenant dans de vastes proportions, à Birmingham.

Changements moléculaires du laiton. — Certaines espèces de fils de laiton, surtout lorsqu'elles ont à supporter des vibrations, deviennent à la longue excessivement cassantes. Nous avons vu de gros fils de laiton, tendus et soumis à des vibrations prolongées, devenir dans l'espace de quelques semaines presque aussi fragiles que du verre. On a vu des chaînes de laiton employées à suspendre des objets tels que des lustres, etc., perdre leur ténacité et se briser tout à coup sans qu'on puisse en trouver la cause.

Il se produit parfois dans les chevilles, en métal de Muntz, destinées au doublage une singulière espèce d'exfoliation ; le métal se séparant à l'extérieur, plus ou moins complétement, sous forme de lames concentriques, laisse à l'intérieur un noyau solide et cylindrique ; M. Clifford de Birmingham possède plusieurs échantillons remarquables de cette exfoliation. Nous nous plaisons à reconnaître, ici, l'affabilité avec laquelle il nous a toujours reçu pendant notre séjour dans cette ville. Son usine était constamment à notre disposition pour tous les essais que nous avons voulu faire afin de déterminer, au point de vue du laminage, les qualités d(métaux et des alliages.

Recuite des fils de laiton. — Quelques étireurs prétendent que, si les fils sont soumis à la recuite, immédiatement après avoir été enlevés du tambour où ils s'enroulent pendant l'étirage, ils se briseront inévitablement en morceaux ; mais un habile fabricant nous a affirmé que cela n'avait lieu que pour les fils composés de 75 pour 100 de cuivre et de 25 de zinc. On prévient cet effet en soumettant les rouleaux de fils, une fois enlevés du tambour, à de

fortes percussions; ce qu'on fait en saisissant un rouleau avec les mains, pour le soulever et le frapper fortement plusieurs fois de suite sur un banc.

Défauts dans les moulages en laiton. — Il existe quelquefois, çà et là, à la surface du métal des soufflures assez petites pour échapper à l'œl. Elles sont très-vraisemblablement causées par de petites bulles d'air et, dans quelques cas, elles paraissent se trouver immédiatement audessous de la surface, ne se révélant à l'extérieur, que sous la lime, le tour, etc.; elles forment des espèces de petits culs-de-sac.

Ces cavités donnent sans doute ce qu'on appelle le *spuey metal*, c'est-à-dire du laiton, à la surface duquel apparaissent, peu de temps après qu'il est laqué, des efflorescences vertes. Il est facile de comprendre que, pendant le décapage, l'acide peut pénétrer dans quelques-unes de ces cavités, ne pas en être complétement expulsé par le lavage à l'eau, et former des nitrates de zinc et de cuivre qui produisent accidentellement ces efflorescences.

Laque. — Celle qu'on emploie communément, se fabrique en dissolvant dans l'esprit de vin de la laque en écailles, et en la colorant avec de la résine de *sang de dragon.*

La laque relève la couleur du laiton, l'avive et lui donne un aspect plus doré; elle peut-être d'une teinte pâle ou foncée, et s'appelle alors laque pâle, ou laque de bronze; elle peut prendre aussi diverses couleurs. Il serait à désirer que, pour le mailchort ou *german silver*, on put trouver une laque incolore et transparente. On vend une substance appelée laque en écailles blanche, dont on se sert, croyons-nous, pour les laques très-pâles. On chauffe la laque qu'on étend avec la brosse sur l'objet préalablement chauffé sur un poële; si celui-ci est trop froid, on n'obtient qu'une surface terne qu'une rechauffe ne fait pas disparaître. Souvent on colore, ou on bronze le laiton après le décapage, avant de laquer. On obtient une coloration gris foncé, en plongeant la pièce, soit dans une solution d'acide arsénieux ou l'acide chlorhydrique, soit dans une solution aqueuse diluée de bichlorure de platine; ou encore dans une solution

aqueuse de sublimé corrosif, mélangée à du vinaigre, ou, enfin en frottant la surface de la pièce avec de la plombagine.

En appliquant la laque au laiton, qui a reçu une couverte gris oncé par un de ces procédés ci-dessus indiqués, on produit une teinte bronzée, due à la lumière réflétée par la surface brillante inférieure, lumière qui traverse la couche colorée de vernis produit par le laquage. On obtient le même effet en frottant un morceau de papier à lettre avec de la plombagine et en laquant la surface (1).

Pour les objets communs, on se sert beaucoup du procédé fondé sur l'emploi du sublimé corrosif, qui offre, dit-on, quelques inconvénients quand on se sert de soudure fondante, au contact de laquelle le mercure réduit, s'amalgame. Le procédé basé sur le platine est employé pour les instruments de prix, tels que les théodolites, les niveaux, etc.; dans ce cas, le bronze est très-foncé, parce qu'on emploie de la laque pâle au lieu de la laque jaune. Nous n'avons indiqué ici que les procédés les plus usuels que nous connaissons; il en existe probablement beaucoup d'autres. Les belles couleurs des feuilles minces s'obtiennent au moyen de laques diversement coloriées. La couche de matière résineuse adhère avec une ténacité remarquable sur ces feuilles et ne se détache pas, même quand on les ploie et qu'on les reploie à diverses reprises. La fabrique de ces feuilles si recherchées, est tout un art; il n'y avait autrefois, dans Birmingham, qu'une seule personne qui sût les fabriquer avec succès.

L'auteur, en mentionnant plus haut (p. 543) un alliage d'aluminium et de cuivre qui prend au décapage une magnifique teinte d'or, dit qu'il ne sait pas si, malgré les communications qu'il à faites à ce sujet au Laboratoire métallurgique, l'attention s'est arrêtée sur les propriétés de cet alliage.

L'alliage en question ne devait pourtant pas rester inaperçu de M. H. Sainte-Claire Deville qui, dès 1854, cherchait une méthode économique pour fabriquer industriellement l'aluminium, et qui a su mettre à profit les remarques intéressantes du Dr Percy, mais en adoptant toutefois des proportions différentes.

(1) La plupart de nos renseignements sur le laquage nous ont été fournis par M. A.-C. Hedges.

En 1854, on rencontrait déjà dans le commerce des alliages de cuivre et d'aluminium, connus sous le nom de *bronzes d'aluminium*, si remarquables, entr'autres qualités, par leur tenacité. Dans ce moment, tout l'aluminium qui se fabrique à Alais, dans les usines de MM. Merle et Ce, est converti dans des ateliers établis à Nanterre, près de Paris, en lingots et sous forme de diverses pièces de bronze, où ce précieux métal est allié au cuivre dans la proportion de 5 à 10 pour 100, suivant les usages.

On voit donc que cette industrie, qui sera décrite dans la dernière partie de ce Traité, au point de vue de ses nombreuses applicattons, a assez attiré l'attention, pour que les bronzes d'aluminium soient devenus aujourd'hui l'objet d'une fabrication courante d'une certaine importance.

(Les traducteurs)

FIN

